

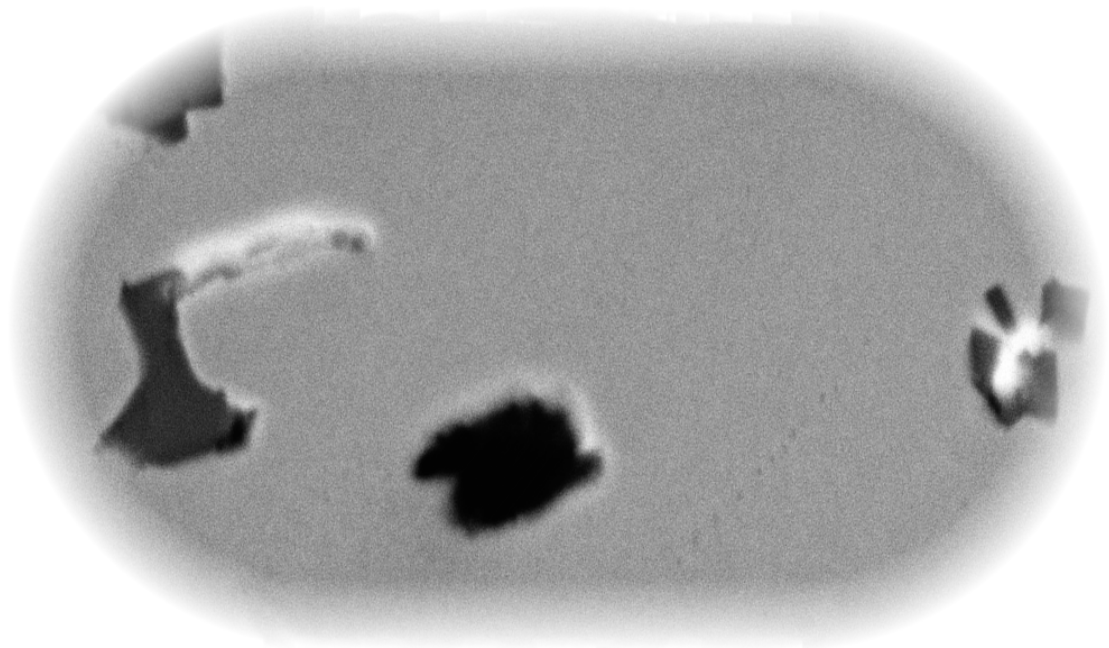
Institut für Metallurgie

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der TU Clausthal

Bachelorarbeit

Substitution von Cer in Gusseisen

Bildung intermetallischer Phasen zur
Reduzierung des Einflusses von Störelementen
auf die Graphitbildung



Betreuer

Michael Kroker, M. Sc.

Erstgutachter

Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn

Zweitgutachter

Prof. Dr.-Ing. Heinz Palkowski

vorgelegt von

Felix Stieler [403861] <Felix.Stieler@tu-clausthal.de>

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig, ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt worden ist.

Die aus fremden Quellen sinngemäß oder im Wortlaut übernommenen Gedanken sind ausnahmslos als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Clausthal-Zellerfeld,

Erklärung zur Einsichtsnahme

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass diese Arbeit in der Instituts- und Universitätsbibliothek ausgelegt und zur Einsichtnahme aufbewahrt werden darf.

Clausthal-Zellerfeld,

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	3
2.1. Eisengusswerkstoffe	3
2.2. Graphitmorphologie und -kristallisation	5
2.3. Einfluss oberflächenaktiver Elemente auf das Kristallwachstum . . .	7
2.4. Ausbildung von Kugelgraphit	8
2.5. Einfluss der Störelemente	11
2.6. Blei als Störelement	12
3. Hypothese zum Mechanismus	14
3.1. Wechselwirkung von Cer und Blei	14
3.2. Reaktion anderer Elemente mit Blei	15
4. Versuche	19
4.1. Legierungszusammensetzung	19
4.2. Probenherstellung	21
5. Auswertung	23
5.1. Endzusammensetzungen	23
5.2. Lichtmikroskopische Untersuchung	24
5.3. Gussanalyse	27
5.4. REM-Untersuchung	30
6. Diskussion	38
7. Fazit	42

Literaturverzeichnis	44
Anhang A. Zusammensetzung der Substitutionsstoffe	47
Anhang B. Endzusammensetzungen nach Funkenspektrometer-Analyse	52
Anhang C. Übersichtsaufnahmen der Gefügeproben	54
Anhang D. Ergebnisse der EDX-Untersuchungen	63

Abbildungsverzeichnis

2.1. Eisenkohlenstoffdiagramm	4
2.2. Kristallstruktur von Graphit	5
2.3. Spährolithenkreuz auf Graphitkugeln unter polarisiertem Licht	6
2.4. Abhängigkeit der Grenzflächenenergien vom Schwefelgehalt	8
2.5. Graphitmorphologie in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt	9
2.6. Freie Bildungsenthalpien	10
2.7. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Schwefelgehalt	12
3.1. Zweistoffphasendiagramm Cer-Blei	14
3.2. Einfluss des Cerzusatzes auf die Oberflächenspannung	15
3.3. Zweistoffphasendiagramm Blei-Strontium	16
3.4. Zweistoffphasendiagramm Blei-Calcium	16
3.5. Zweistoffphasendiagramm Blei-Barium	17
3.6. Zweistoffphasendiagramm Blei-Zirkonium	17
4.1. Form der abgegossenen Proben mit einem Y2- und Y4-Prüfkörper	21
5.1. Übersichtsaufnahme der Pb1-Y4-Probe	25
5.2. Übersichtsaufnahme der Pb1-Y2-Probe	26
5.3. Übersichtsaufnahme der PbSr3-Y2-Probe	26
5.4. Übersichtsaufnahme der PbSr3-Abschreckprobe	27
5.5. Graphitausscheidungsichte in den Y2- und Y4-Proben	28
5.6. Nodularität in den Y2- und Y4-Proben	29
5.7. Geätzte Pb1-Y4-Probe	30
5.8. Detailaufnahme Pb1Y4	31
5.9. Übersichtsaufnahme Pb1Y4	32
5.10. Detailaufnahme PbCe5Y4	33
5.11. Detailaufnahme PbCe5Y4	33
5.12. Große Titanausscheidung in PbSr6Y4	34
5.13. Zusammenschluss einiger Ausscheidungen in PbSr6Y4	35
5.14. Blei und MgO in der Abschreckprobe von Pb1	36
5.15. Blei und MgO in der Abschreckprobe von PbCe5	37

6.1. Zweistoffphasendiagramm Blei-Titan	38
---	----

Tabellenverzeichnis

4.1. Zusammensetzung der Schmelze und chargierter Materialien	19
4.2. Versuchsplan mit Endgehalten der zu untersuchenden Elemente . .	20
5.1. Endzusammensetzungen	23
5.2. Pb1Y4 EDX	31
5.3. PbCe5Y4 EDX	32
5.4. PbSr6Y4 EDX	35
5.5. PbCe5 Abschreckprobe EDX	37

Abkürzungsverzeichnis

BaSi Bariumsilizid

Ce Cer

CHG Chunky-Graphit

EDX energiedispersive Röntgenspektroskopie

FeSi Ferrosilizium

FS Funkenspektrometer

GJL Gusseisen mit Lamellengraphit

GJS Gusseisen mit Kugelgraphit

ICP-OES optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma

Mg Magnesium

MM Mischmetall

Pb Blei

% Prozentangaben stets in Gewichtsprozent

REM Rasterelektronenmikroskop

Sr Strontium

Zr Zirkonium

1. Einleitung

Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS) ist nach Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL) der wichtigste Eisengusswerkstoff. Sein Anteil steigt seit der Entdeckung Ende der 1930er-Jahre an und liegt in Deutschland gegenwärtig bei rund einem Drittel der gesamten Gusseisenproduktion.[BDG13]

Unbehandeltes Gusseisen erstarrt mit einem lamellenförmigen Graphit. In GJS kommt es dagegen zur Graphitausscheidung in Kugeln, die das Gefüge weniger stark beeinflussen. Zur Erzielung eines kugeligen Graphits wird die Schmelze mit einem Behandlungsmittel versetzt, das entweder Magnesium oder Cer enthält. Die Sauerstoff- und Schwefelgehalte der Schmelze werden durch diese Elemente weit abgesenkt, da sie zu den reaktivsten Elementen überhaupt zählen. Daher reichen auch schon sehr geringe Mengen, um die Aktivität der unerwünschten Elemente stark zu verringern.

Cer ist aber auch für weitere gießereitechnische Verwendungen interessant. Sind auch Anteile der sogenannten Störelemente in der Schmelze vorhanden, kann eine Behandlung mit Magnesium die korrekte Ausbildung der Kugelform nicht garantieren. Die kritischen Gehalte liegen dabei in der Größenordnung von ein bis mehreren 100 ppm. Bei gleichzeitigem Zusatz von Cer kann diese schädliche Wirkung der Störelemente jedoch verhindert werden. Obwohl der Effekt bereits seit vielen Jahren bekannt ist und genutzt wird, ist der zugrunde liegende Mechanismus bisher nicht aufgeklärt worden.

Allerdings ist der generelle Einsatz von Cer problematisch. Liegt keine ausreichende Menge an Störelementen in der Schmelze vor, mit denen das Cer reagieren kann, kommt es zur Ausbildung von Chunky-Graphit (CHG). Diese Form der Graphitausscheidung tritt vorwiegend bei großen Querschnitten, langen Erstarrungszeiten und hohen Siliziumgehalten auf. Der Graphit liegt dabei statt in der gewünschten, kompakten Ausprägung in einer Art Schwamm vor. Die mechanischen Eigenschaften werden dann durch die Vielzahl kleiner, ungünstig geformter Graphitteilchen stark verschlechtert. Obwohl es eine Vielzahl an vorgeschlagenen Mechanismen für die Ausbildung des Chunky-Graphit gibt, gilt keine bisher allgemein akzeptiert.

Aufgrund des Fehlerpotenzials beim Einsatz von Cer und um möglicherweise der Aufklärung der Reaktion mit den Störelementen näher zu kommen, wurden für diese Arbeit Versuche durchgeführt und ausgewertet, bei denen statt Cer andere Elemente bei einem mit Blei versetzten Gusseisen zugegeben wurden. Durch eine eingehende Untersuchung des entstehenden Graphits wird der Einfluss der Substitutionselemente und so das Potenzial für einen Cerersatz erfasst. Weiterhin wird der Versuch unternommen, eventuell entstandene Bleiverbindungen zu identifizieren.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Eisengusswerkstoffe

Zur Gruppe der Eisengusswerkstoffe zählen die Legierungen, deren Hauptbestandteil Eisen ist und deren Formgebung durch Gießen erfolgt. Sie lassen sich über den Erstarrungstyp in stabile und metastabile Erstarrung und den Kohlenstoffgehalt einteilen. Neben dem heutzutage wenig bedeutsamen Temperguss, der mit über 2 % Kohle die maximale Löslichkeit von Austenit übersteigt, vgl. Abbildung 2.1, aber trotzdem metastabil erstarrt, kommt man zur Unterteilung in Stahlguss und Gusseisen.[BS12]

Dem Stahlguss werden die Legierungen mit weniger als 2 % Kohlenstoff zugeordnet. Durch den geringeren Kohlenstoffgehalt entsteht bei der Erstarrung ein austenitisches Gefüge ohne Graphitanteile. Die Umwandlung beim Erreichen niedrigerer Temperaturen erfolgt metastabil, vorhandener Kohlenstoff scheidet als Zementit Fe_3C aus. Bei sehr niedrigen Kohlenstoffanteilen unter 0.02 % kann auch ein vollständig ferritisches Gefüge entstehen. Durch Legieren mit weiteren Elementen lassen sich noch diverse weitere Gefüge erzeugen.

Gusseisen enthält dagegen stets mehr als 2 % Kohlenstoff. Das Eisenkohlenstoffdiagramm in Abbildung 2.1 enthält sowohl das stabile, als auch das metastabile System. Der Kohlenstoff scheidet je nach Erstarrungssystem als Graphit oder Zementit Fe_3C aus. Das Intervall zwischen stabiler und metastabiler eutektischer Temperatur ist im reinen Zweistoffsystem mit nur 6 °C vergleichsweise gering. Nur in diesem Temperaturbereich kann die Schmelze grau, also mit Graphitausscheidung erstarren. Daher wird zusätzlich mit Silizium legiert. Das Temperaturintervall zwischen stabiler und metastabiler Erstarrung vergrößert sich mit steigendem Siliziumgehalt auf eine ausreichende Größe, um eine stabile Erstarrung garantieren zu können. Je nach Wandstärke des herzustellenden Bauteils enthält graues Gusseisen dann zwischen 1.5 % und 3 % Silizium.

Gusseisen besitzt im Vergleich mit Stahlguss einige Vorteile in der Verarbeitbarkeit. Durch das Eutektikum im Eisen-Kohlenstoffsystem reichen geringere Temperaturen zum Aufschmelzen aus. Dadurch werden die Feuerfestmaterialien geschont

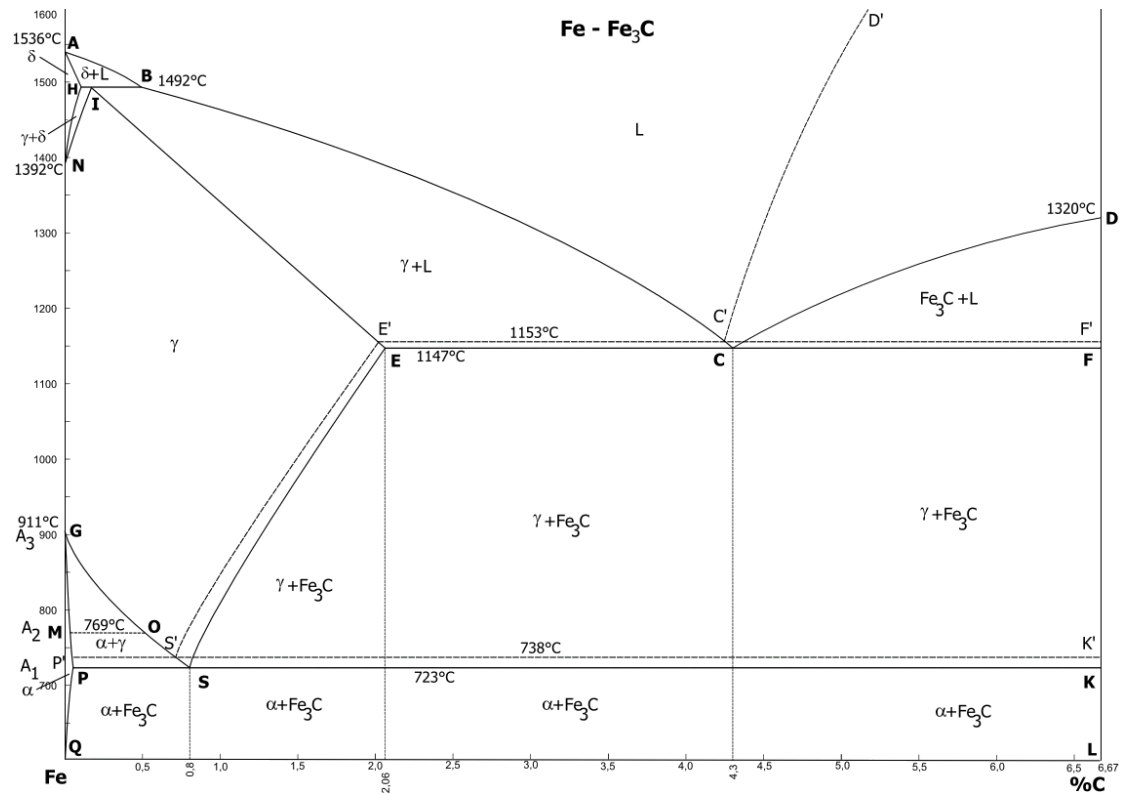


Abbildung 2.1.: Eisenkohlenstoffdiagramm[Eis05]

und halten erheblich länger. Der ausscheidende Graphit besitzt eine negative Erstarrungsschwindung, er dehnt sich also bei der Erstarrung aus. Im Idealfall kann das Schwindmaß so von den rund 2 % bei Stahl auf 0 % reduziert werden. So werden wenige bis keine Speiser benötigt und es lassen sich kompliziertere Geometrien herstellen. Durch die eutektische Erstarrung fließt Gusseisen zudem erheblich dünner als flüssiger Stahl. Bei diesem kommt es beim Erreichen des Zwei-Phasen-Gebiets Schmelze-Austenit zum Ausfall von Austenit. Die dadurch einsetzende Verdickung der Schmelze erschwert die Formfüllung.

Im Temperguss wird ein hoher Kohlenstoff- mit einem niedrigen Siliziumgehalt kombiniert. Die Erstarrung erfolgt daher weiß, Kohlenstoff liegt als Zementit gebunden vor. Durch eine sehr langwierige Wärmebehandlung kann der Kohlenstoff aus dem metastabilen Eisenkarbid heraus diffundieren und bildet runde Temperknoten aus. Die mechanischen Eigenschaften sind erheblich besser als in Gusseisen mit Lamellengraphit. Dieses Gussverfahren wird heutzutage jedoch kaum noch angewandt, da die notwendige mehrtägige Hochtemperaturwärmebehandlung die Fertigung erheblich verteuert.

2.2. Graphitmorphologie und -kristallisation

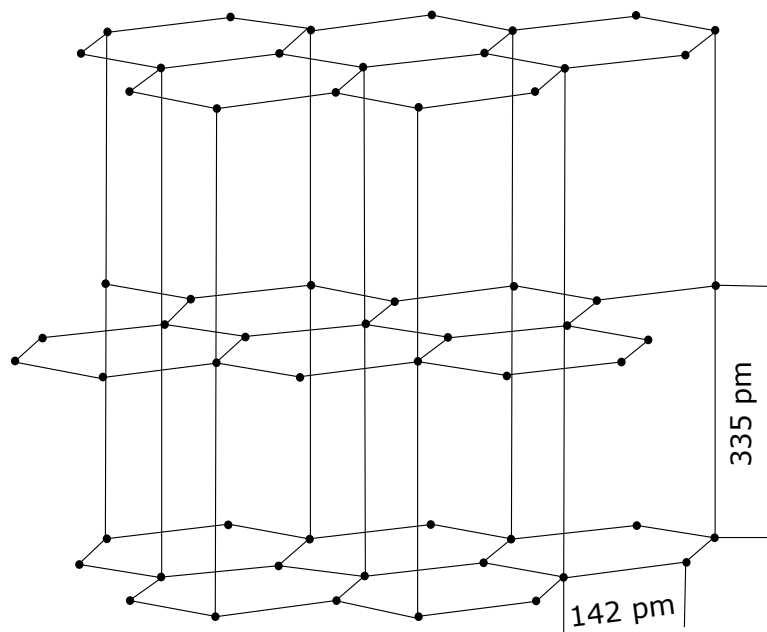


Abbildung 2.2.: Kristallstruktur von Graphit[Spe98]

Prägend für die Eigenschaften von Gusseisen ist der ausgeschiedene Graphit. Er besitzt einen anisotropen Aufbau, die räumliche Anordnung unterscheidet sich also je nach betrachteter Richtung. Einzelne Basisebenen, in denen die Kohlenstoffatome über kovalente Bindungen in Sechsringen sehr eng gepackt sind, liegen in einem vergleichsweise großen Abstand übereinander. Dargestellt wird dies in Abbildung 2.2. Die senkrecht auf der Basisfläche stehende Ebene wird auch als Prismenfläche bezeichnet.

In Gusseisen tritt der Graphit in mehreren möglichen Ausbildungen auf. Neben dem Vermiculargraphit, der eine Zwischenform darstellt, kommt es vor allem zur Ausbildung von Kugel- und Lamellengraphit. Die Lamellen bestehen dabei aus einer geringen Zahl weitläufiger Basisebenen. Im Gegensatz dazu sind Graphitkugeln aus einer großen Zahl konzentrisch angeordneter Basisebenen aufgebaut. Dies zeigt sich beispielsweise auch am so genannten "Sphärolithenkreuz" wie in Abbildung 2.3 auf Graphitkugeln, wenn sie mit polarisiertem Licht bestrahlt werden. [MW47]

Entsprechend ihres unterschiedlichen Aufbaus sind die Grenzflächenenergien der Gitterebenen stark unterschiedlich. Die Ebene niedrigster Grenzflächenenergie ist zugleich die dichtest besetzte. Für Graphit ist dies die Grundebene. In der Prismenfläche sind die Atome hingegen weit lockerer gepackt und die Grenzflächenenergie liegt höher. [Spe98; MBS74]

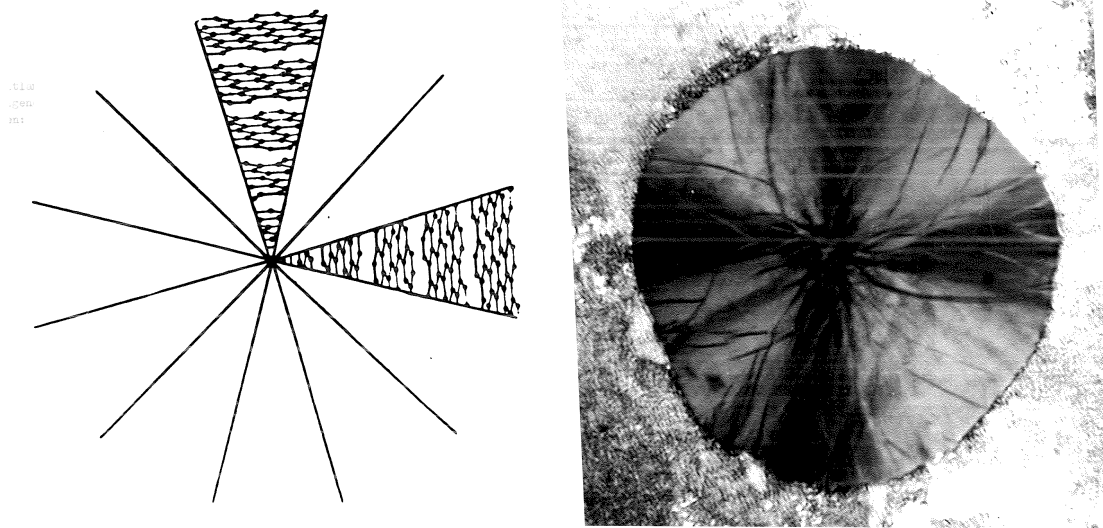


Abbildung 2.3.: Späthrolithenkreuz auf Graphitkugeln unter polarisiertem Licht[Her63]

Der Zusammenhang von Flächendichte und Grenzflächenenergie lässt sich leicht veranschaulichen. In Richtung dicht besetzter Flächen sind die Atome ähnlich gebunden wie im Kristallinneren und haben viele Bindungspartner. Auf dünner besetzten Flächen besitzen die Atome allerdings weniger Bindungen zueinander. Für die Schaffung zusätzlicher Oberfläche der locker besetzten Ebene werden weniger Atome benötigt, die dabei wenig Bindungsenergie freisetzen. Bei der Anlagerung derselben Menge Atome in der dichter besetzten Ebene wird eine geringere Menge an neuer Oberfläche geschaffen, deren Bildung zudem noch mehr Volumenenergie pro Flächeneinheit freisetzt.

Aus diesem Grund ist das Wachstum entlang der Kristallrichtungen sehr verschieden. Unter Gleichgewichtsbedingungen verschiebt sich die Fläche mit der geringsten Grenzflächenenergie am langsamsten in Richtung ihrer Normalen. Sie wächst also besonders schnell an den Rändern, auf ihr können sich aber nur langsam neue Ebenen bilden. So wird gleichzeitig die Größe der Grenzfläche mit der geringsten Energie maximiert. Dies besagt der Satz von Wulff, der auch als Gibbs-Curie-Kriterium bezeichnet wird. Es müssten sich also wenige Grundebenen sehr weit ausdehnen und Lamellengraphit ausbilden. [SEV99]

Gleichgewichtsbedingungen sind bei der Erstarrung von Werkstücken aus Guss-eisen jedoch nie erfüllt. Stattdessen entstehen durch die sich einstellenden Unterkühlungen beträchtliche Ungleichgewichte. Zusätzlich zu den rein energetischen Betrachtungen müssen nun auch kinetische Phänomene berücksichtigt werden. Die erstarrenden Teilchen haben nicht mehr die benötigte Zeit zur Verfügung, die zur

Diffusion an die günstigste Position benötigt wird. Stattdessen wird das Wachstum durch den langsamsten Prozess der Kristallisation bestimmt. Dies ist zugleich der Vorgang, für den die größte Energiebarriere überwunden werden muss. [Sch60]

Daher wächst nun die Fläche mit der größten Flächenkeimbildungswahrscheinlichkeit am schnellsten in Richtung ihrer Normalen. Die Flächenkeimbildung geschieht analog zur dreidimensionalen Keimbildung und ist ein energetisch vergleichsweise ungünstiger Prozess. Aus allen darauf folgenden Anlagerungen wird weit mehr Energie frei. Daher ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Prozess der Kristallisation. In [Her63] wird aus [HRS59] zitiert, dass die Keimbildungswahrscheinlichkeit bei ausreichender Unterkühlung zur Ebene mit der geringsten Grenzflächenenergie umschlägt. Wie gezeigt ist dies die Basisfläche. Daher muss als natürliche Erstarrungsmorphologie des Graphits die Kugelform angenommen werden.

2.3. Einfluss oberflächenaktiver Elemente auf das Kristallwachstum

Die in Kapitel 2.2 angestellten Betrachtungen treffen uneingeschränkt nur auf Reinstoffe zu. Sind jedoch zusätzlich zum Kohlenstoff noch artfremde Atome vorhanden, können sie an der gebildeten Grenzfläche zur Schmelze adsorbieren. An Eisen und Silizium kann die Grenzfläche aufgrund der großen vorhandenen Stoffmenge als gesättigt angenommen werden. Die Adsorptionsfähigkeit unterscheidet sich entsprechend ihres unterschiedlichen räumlichen Aufbaus nach der betrachteten Gitterebene. Die Kristallebenen mit geringer Besetzungsdichte zeigen sich dabei besonders adsorptionsfreudig. Die Atome an dieser Grenzschicht besitzen weniger Bindungen, können also noch mehr Bindungen eingehen. Diese offenen Bindungsplätze können allerdings auch durch Adsorption mit anderen Atomen temporär belegt werden.

Durch diese Belegung mit Fremdatomen sinkt die Grenzflächenenergie der betreffenden Kristallebene ab. Sie kann sogar bis unter die der dichtest besetzten Ebene fallen. In Versuchen mit orientiertem Graphit konnte gezeigt werden, dass sich die Grenzflächenenergie der Basisebene zur Eisenschmelze mit dem Schwefelgehalt nur sehr wenig ändert. Die Energie der Prismenfläche ist hingegen stark vom Schwefelgehalt abhängig, wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Dabei muss beachtet werden, dass die beiden linken Zusammensetzungen zusätzlich Cer, beziehungsweise Magnesium enthalten. Diese verfälschen natürlich den Einfluss des Schwefels. Bei den beiden linken Zusammensetzungen erstarrte das Gusseisen mit Kugelgraphit, bei der rechten jedoch mit Lamellengraphit. [MBS74]

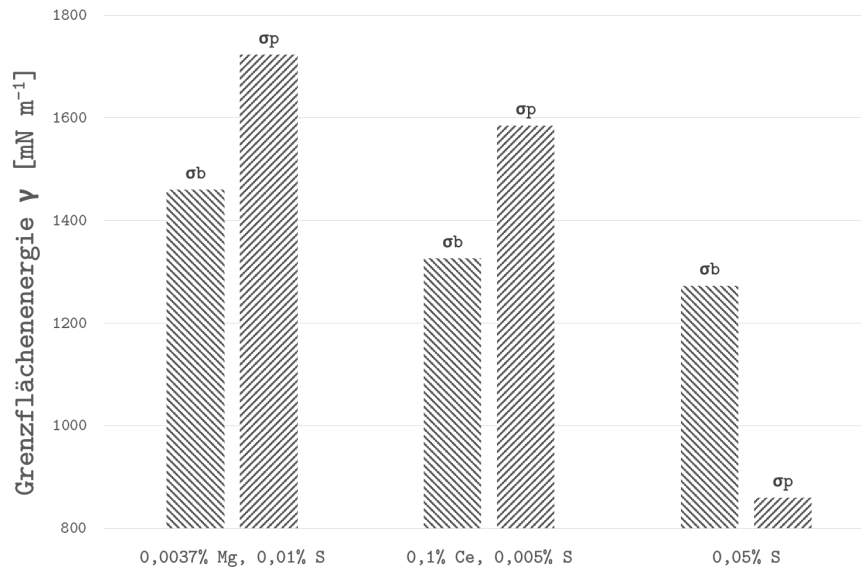


Abbildung 2.4.: Abhängigkeit der Grenzflächenenergien von Basis- und Prismenfläche zur Eischmelze vom Schwefelgehalt([MBS74])

Experimentell kann die Grenzflächenspannung nur relativ umständlich durch Messung des Benetzungswinkels ermittelt werden. In [Her63] wird allerdings aus [KTW53] zitiert, dass die Änderung der Oberflächenspannung von Gusseisen zu Grenzflächenspannungsänderungen zwischen Metall und ausscheidendem Graphit proportional ist. Diese Änderung wiederum lässt sich recht einfach bestimmen. Sie ist am größten bei reinen Schmelzen, durch die Zugabe von weiteren Elementen sinkt sie, teilweise stark, ab. [Her63] Je nach Art des Fremdatoms befindet sich die kritische Konzentration, ab der kein Kugelgraphit gebildet werden kann, auf völlig unterschiedlichen Größenordnungen.

2.4. Ausbildung von Kugelgraphit

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Gusseisen muss ausgehend vom Gusseisen mit Lamellengraphit der Einfluss des Graphits verringert werden. Durch die lamellenförmige Verteilung sind innere Kerben im Werkstoff vorhanden, an denen sich Risse bilden können. Durch das Graphitnetzwerk kann ein entstandener Riss dann schnell fortschreiten und so zum Versagen des Gussteils führen.

Die geometrisch günstigste Form den Graphit unterzubringen ist eine Kugel. Auftretende Spannungen werden an der Kugeloberfläche weniger konzentriert, als in einer spitz zulaufenden Lamelle. Dadurch ist die Kerbwirkung erheblich verringert. Weiterhin wird in einer Kugel der Kohlenstoff in einer kompakten Form

untergebracht. Somit kann dieselbe Menge einen geringeren Teil der metallischen Matrix beeinflussen.

Üblicherweise verwendet man zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit ein Cer- oder Magnesiumhaltiges Behandlungsmittel. Dies führte zu der verbreiteten Vorstellung, dass Kugelgraphit sich nur bei Vorhandensein dieser Elemente bilden könnte. Tatsächlich wurde jedoch gezeigt, dass die Kugelgraphitbildung auf der Abwesenheit oberflächenaktiver Elemente beruht.

In sogenanntem synthetischen Gusseisen, das aus hochreinen Ausgangsstoffen, etwa Elektrolyteisen und -silizium, sowie gereinigtem Kohlenstoff unter Vakuum erschmolzen wurde, konnte [Nak+04] nach [Ska05] Graphitkugeln auch ohne Einflussnahme durch Behandlungsmittel erzeugen. Als natürliche Erstarrungsmorphologie des Graphits in einer Eisen-Siliziumschmelze muss daher die Kugelform angenommen werden. Auch in den sehr ähnlichen Legierungssystemen Ni-C und Co-C kommt es bei reiner Schmelzeführung zur Kugelgraphitbildung.[MW47] So wurde die Gültigkeit der in Kapitel 2.2 aufgestellten Grundsätze auch am konkret behandelten Werkstoffsystem nachgewiesen.

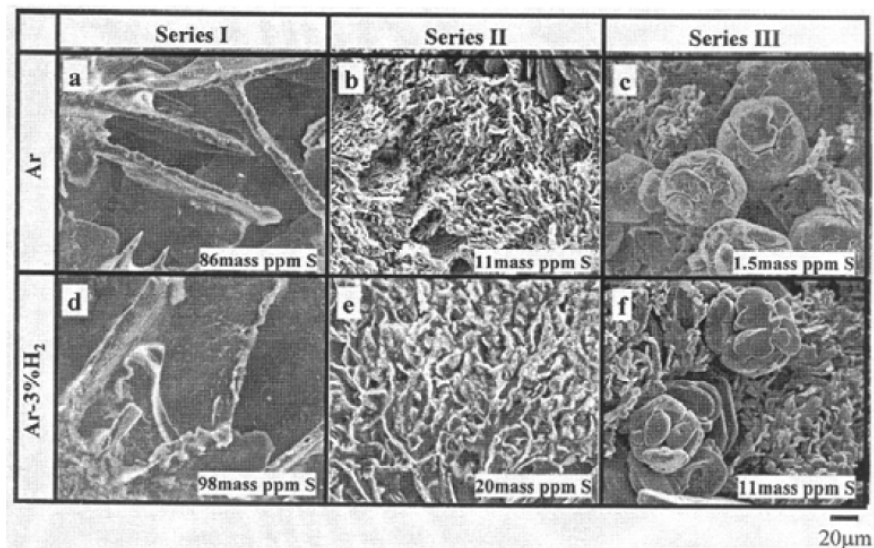


Abbildung 2.5.: Graphitmorphologie in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt in einer Schmelze ohne Behandlungsmittelzusatz[Nak+04]

Weiterhin ist die Morphologie von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Bei Schwefelanteilen um 100 ppm ist es auch mit extrem schneller Abkühlung von 1000 K min^{-1} nicht möglich, Graphitkugeln zu erzeugen. Sinkt der Schwefelgehalt jedoch auf einige ppm ab, entstehen auch bei geringeren Abkühlungsraten, etwa 40 K min^{-1} Kugeln. In Abbildung 2.5 ist dies eindrucksvoll dargestellt. Je

gleichgewichtsnäher die Erstarrungsbedingungen sind, desto niedriger muss der Schwefelgehalt also liegen, um eine kugelige Erstarrung gewährleisten zu können.

Die im Versuchsmaßstab untersuchten Abkühlungsraten sind jedoch noch weit entfernt von denen realer Werkstücke. Außerdem muss die erheblich schlechtere Wärmeleitung von Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS) im Vergleich zu Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL) beachtet werden. Dadurch steigt die Erstarrungszeit in dickwandigen Bauteilen schnell an, genau so wie die Anforderungen an den Schwefelgehalt.

Eine Reinigung der Schmelze von den für korrekte Kugelausbildung schädlichen Elementen ist daher erforderlich. Die in Abbildung 2.5 gezeigte Kugelausbildung bei rund einem ppm Schwefel konnte erst ab einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 40 K min^{-1} erfolgen. Für dickwandige Werkstücke muss der Gehalt noch weiter abgesenkt werden. Die zur Behandlung verwendeten Stoffe bilden Sulfide und Oxide, die eine beträchtliche Stabilität aufweisen, wie im Ellingham-Diagramm in Abbildung 2.6 gezeigt.

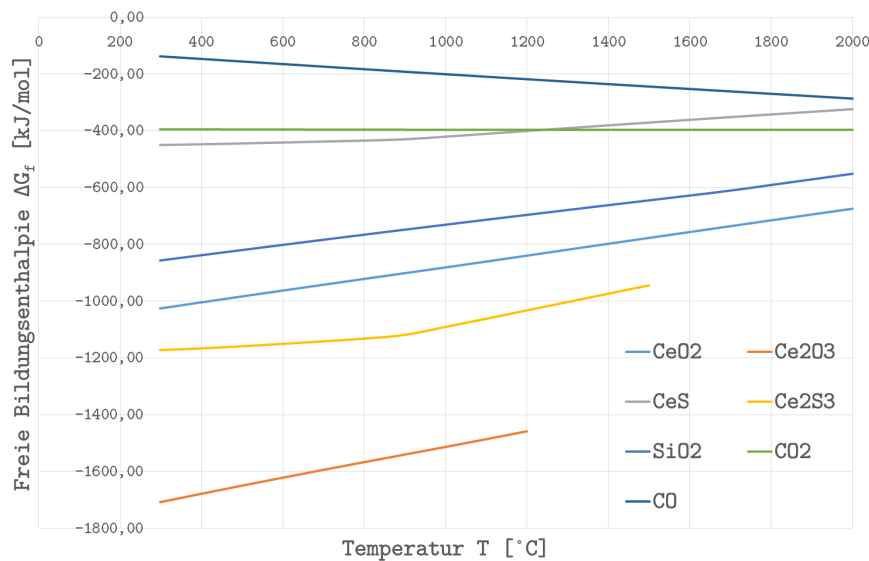


Abbildung 2.6.: Freie Bildungsenthalpien ΔG_f verschiedener im verwendeten System vorkommender Verbindungen [BP95]

In dieser gebundenen Form sind die schädlichen Elemente offensichtlich nicht mehr in der Lage, die Grenzflächen zu beeinflussen. Eine Auswirkung auf die Graphitform kann somit unterbunden werden. Aufgrund ihrer extrem starken Reaktivität liegen diese Reaktionen weit auf der Produktseite. Die sich im Gleichgewicht einstellenden Schwefel- und Sauerstoffgehalte in der Schmelze müssen also extrem niedrig sein.

Nach dieser Theorie müssten auch andere reaktive Elemente einen Kugelgraphit erzeugen können. Tatsächlich listet [Her63] auf, dass bereits bei Behandlung mit

Kalzium, Yttrium, Thorium, Lithium, Barium, Strontium, Natrium, Kalium, Zink und Kadmium eine Kugelbildung erzielt wurde. Allerdings scheiden diese Elemente durch ihre sonstigen Einflüsse auf die metallische Matrix, größere Empfindlichkeit der Behandlungsmittel oder schlicht ihre Kosten im Vergleich zu magnesiumhaltigen Behandlungsmitteln für eine industrielle Verwendung aus.

2.5. Einfluss der Störelemente

Für die richtige Ausbildung der Graphitkugeln werden also besondere Anforderungen an die Reinheit der Schmelze gestellt. Der Sauerstoffanteil ist durch den hohen Kohlenstoffanteil bereits niedrig, wird aber wie der Schwefelgehalt durch das zugefügte Behandlungsmittel weiter abgesenkt. Jedoch gibt es noch weitere Elemente, die einen negativen Einfluss auf die Form des Graphits nehmen können. Sie werden daher als Störelemente bezeichnet. Mit steigendem Anteil der Elemente kommt es ab einer kritischen Konzentration zu einer dramatischen Verschlechterung der Ausformung des Graphits. [Thi70]

In Abbildung 2.4 sind die Grenzflächenenergien in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt aufgetragen. Die angestellten Betrachtungen zur Adsorptionsfähigkeit und Grenzflächenenergie sind jedoch ebenfalls auf andere Elemente übertragbar. Es sind sehr umfangreiche Untersuchungen des Einflusses der Konzentration auf die Oberflächenspannung verfügbar. In der Dissertation [Her63] wird der Einfluss diverser Elemente bei verschiedenen Konzentrationen auf untereutektisches und naheutektisches Gusseisen untersucht. Dabei zeigt sich beim naheutektischen Gusseisen ein Verlauf wie in Abbildung 2.7. Das untereutektische Gusseisen zeigt nach Erreichen des Minimums keinen erneuten Anstieg der Oberflächenspannung. Mit steigendem Gehalt des Fremdstoffes kommt es zu einem mehr oder weniger starken Abfall der Oberflächenspannung, wie in Kapitel 2.3 beschrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Senkung der Grenzflächenenergie im Verhältnis zur zugefügten Stoffmenge vom Atomradius des Fremdatoms abhängig ist. [Her63] Die Höhe der messbaren Oberflächenspannung ist damit als ein direktes Maß für den Grad der Störung einer Kugelgraphitbildung zu sehen.

Die Störelemente dürfen darüber hinaus nicht isoliert betrachtet werden. Vielmehr kommt es zu einer additiven Wirkung. Aufgrund der vermuteten Auswirkung auf die Grenzfläche zum Graphit ist dies auch nur logisch. Die Oberflächenplätze werden durch verschiedene Elemente zwar in unterschiedlichem Ausmaß, jedoch

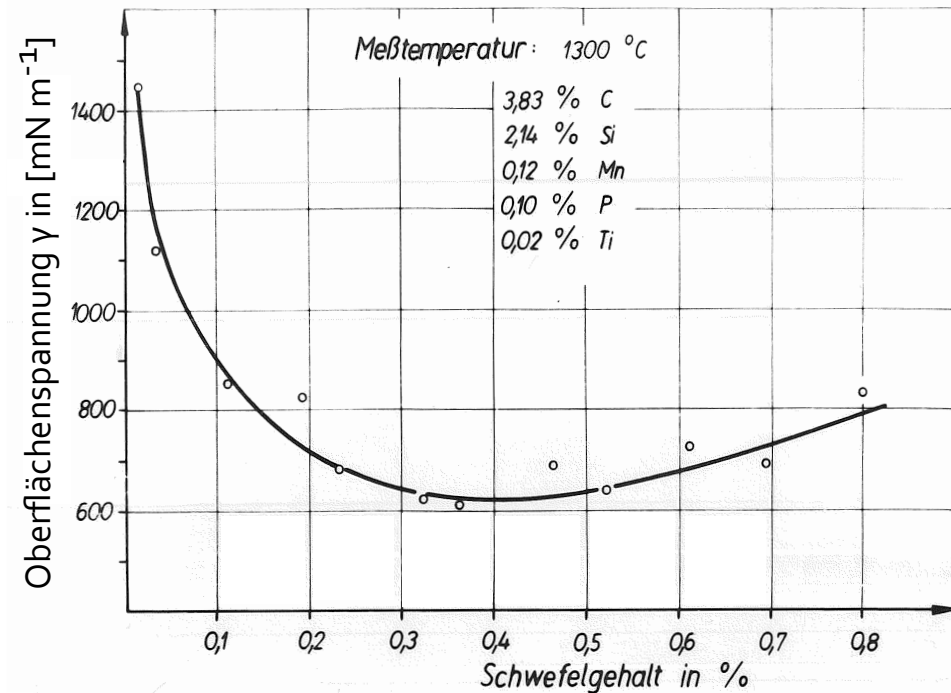


Abbildung 2.7.: Änderung der Oberflächenspannung von naheutektischem Gusseisen mit dem Schwefelanteil[Her63]

gleichermaßen blockiert. Der unterschiedliche Grad der Störungswirkung wurde durch [Thi70] auf die Spurenbewertungszahl 2.1 zusammen geführt.

$$S_b = 4,4 * Ti + 2 * As + 2,3 * Sn + 5 * Sb + 290 * Pb + 370 * Bi + 1,6 * Al \quad (2.1)$$

Nach dieser Formel kann aus den Störelementgehalten der Ausgangsstoffe errechnet werden, ob das erschmolzene Gusseisen zur korrekten Kugelgraphitausbildung fähig ist. Bei Werten von $S_b > 1$ soll demnach kein brauchbares Gusseisen mehr entstehen können.

2.6. Blei als Störelement

Blei nimmt als sehr voluminöses Element einen besonderen Platz in der Reihe der Störelemente ein. Zusammen mit Bismut hat es einen der stärksten Einflüsse auf die Oberflächenspannung von Gusseisen. Entsprechend reichen schon extrem geringe Anteile an der Schmelze, um das Gefüge unbrauchbar erstarren zu las-

sen. Ersichtlich ist dies auch am im Vergleich extrem hohen Koeffizienten in der Spurenbewertungsformel 2.1.

Zusätzlich zur starken Empfindlichkeit des Gusseisens auf den Bleigehalt kommt hinzu, dass es vergleichsweise einfach seinen Weg in die Schmelze finden kann. Bei vielen der üblicherweise chargierten Schrotte ist eine Kontamination denkbar. Automobilschrotte können beispielsweise Teile von Blei-Säure-Akkumulatoren enthalten. In die Führungen von Achsen eingepresste Lagerbuchsen können Blei enthalten, dort wird es aufgrund seiner guten Notlaufeigenschaften gerne verwendet. Zum Auswuchten rotierender Bauteile wird Blei wegen seiner hohen Dichte bei gleichzeitig geringem Preis häufig verwendet. Automatenstähle sind mit bis 0.3 % Blei legiert, um einen kurz brechenden Span zu erhalten. Beschichtungen sind demgegenüber üblicherweise zu dünn, um nennenswerte Fremdelementmengen einbringen zu können. Außerdem sind sie erheblich auffälliger als eingepresste Buchsen und Gewichte und daher ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass sie aussortiert werden können.

3. Hypothese zum Mechanismus

3.1. Wechselwirkung von Cer und Blei

Durch Zusatz von Cer kann der schädliche Einfluss vieler Störelemente verhindert werden, dieser Effekt ist weitgehend bekannt. Betrachtet man das Phasendiagramm von Blei und Cer in Abbildung 3.1, so sind die entstehenden Phasen Ce_2Pb und Ce_3Pb dahingehend interessant, dass sie auch bei Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur von Gusseisen stabil sind. Entsprechende Verbindungen finden sich auch in den Phasendiagrammen diverser anderer Störelemente mit Cer.

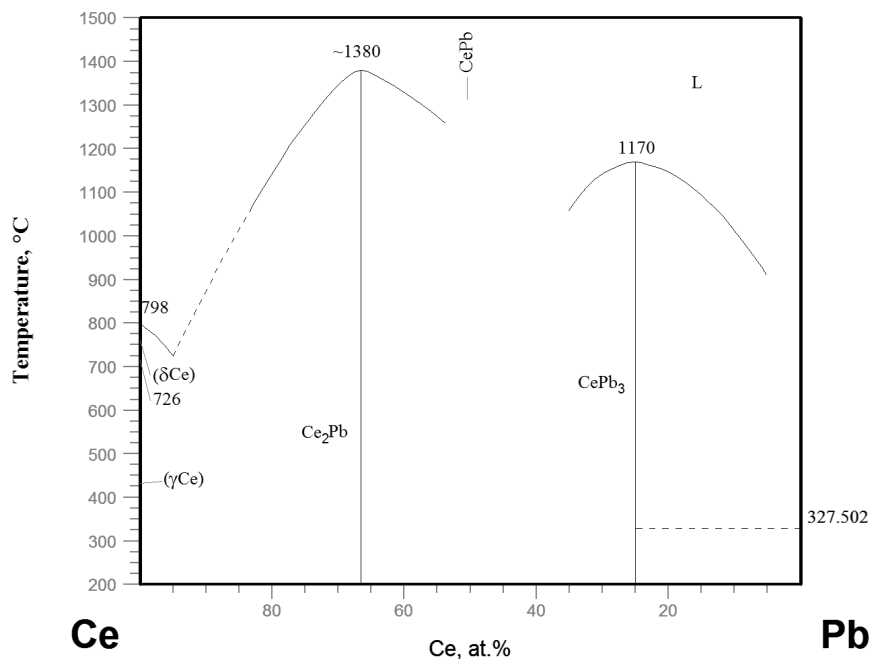


Abbildung 3.1.: Zweistoffphasendiagramm Cer-Blei[MO90]

Leider stellt Diagramm 3.1 nur die Mischung der beiden reinen Stoffe Blei und Cer dar. Genau genommen müsste mindestens das Fünf-Stoff-Phasendiagramm Cer-Blei-Eisen-Kohlenstoff-Silizium betrachtet werden, anhand dessen sich Aussagen über die Stabilität dieser Phasen in einer Eisen-Kohlenstoff-Silizium-Schmelze treffen ließen. Auch die Bildung weiterer Verbindungen oder von Mischsilikaten ist denkbar. Die thermodynamischen Daten, die zur Berechnung der tatsächlich

entstehenden Phasen nötig wären, sind allerdings nicht verfügbar. So lassen sich nur Vermutungen über die tatsächlich entstehenden Phasen anstellen.

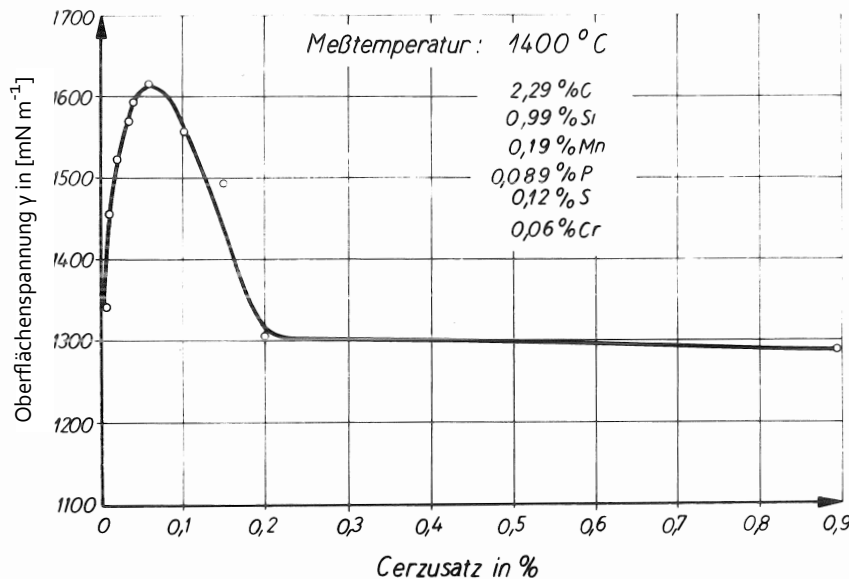


Abbildung 3.2.: Einfluss des Cerzusatzes auf die Oberflächenspannung[Her63]

Cer kann aber ebenfalls als Störelement wirken. Ab einem bestimmten Anteil kommt es auch durch Cer zur Verringerung der Oberflächenspannung. Im Bereich niedriger Gehalte kommt es jedoch zu einem Anstieg. Die Verbindungen, deren Bildung angenommen wird, sind offensichtlich nicht oder wesentlich weniger stark oberflächenaktiv, als die ursprünglich vorhandenen Elemente.[Her63]

Im Phasendiagramm Pb-Mg nach [MO90] fehlt eine Phase mit den geforderten Eigenschaften. Das gebildete Mg_2Pb ist nur bis 550 °C stabil. Das erklärt, warum bei erhöhtem Bleigehalt mit einer reinen Magnesiumbehandlung ohne Ceranteile kein gut ausgebildetes Gusseisen mit Kugelgraphit erzeugt werden kann.

3.2. Reaktion anderer Elemente mit Blei

Mit der aufgestellten Überlegung wurden nun die Zweistoffphasendiagramme aller anderen Elemente mit Blei untersucht. Dabei wurden Stoffe gesucht, die mit Blei stöchiometrische Verbindungen bilden können. Diese müssen dann oberhalb der eutektischen Temperatur des Eisen-Kohlenstoff-Systems stabil sein. So soll erreicht werden, dass das störende Element in einer Verbindung vorliegt, bevor es zur Bildung einer Grenzfläche mit entstehendem Graphit kommt.

Für viele Elemente waren die Phasendiagramme erhältlich. Es zeigten sich besonders Stoffe der Lanthanoiden- und Actinoidengruppe dazu fähig, die gefragten

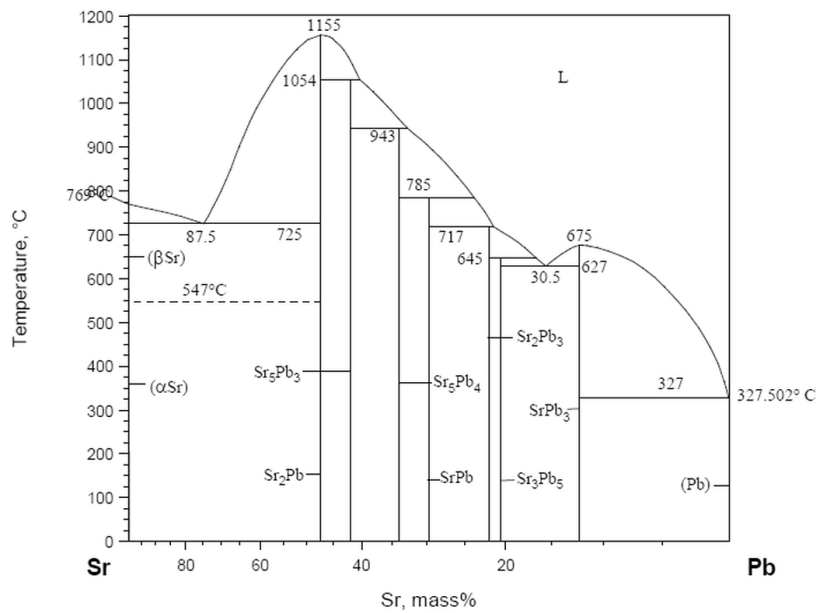


Abbildung 3.3.: Zweistoffphasendiagramm Blei-Strontium[MO90]

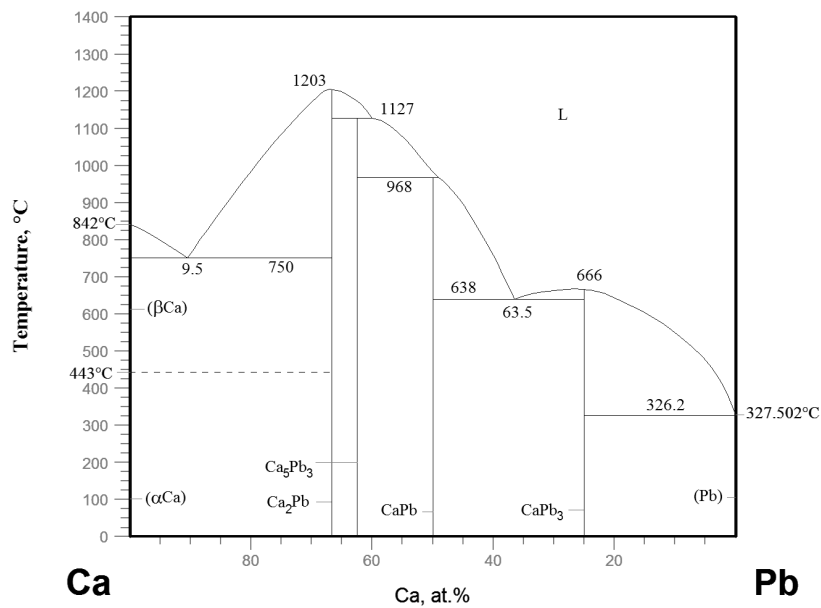


Abbildung 3.4.: Zweistoffphasendiagramm Blei-Calcium[MO90]

Verbindungen einzugehen.[MO90] Dies ist für die Fragestellung zwar prinzipiell interessant, jedoch scheiden diese Stoffe für eine industrielle Verwendung aus. Cer wird üblicherweise als Mischmetall verwendet, in dem alle Lanthanoidenelemente vorhanden sein können. Von den Actinoiden waren für Uran, Thorium und Plutonium die Phasendiagramme erhältlich. Obwohl sie alle gesuchte Verbindungen ausbilden können, sind sie aufgrund ihrer Radioaktivität technisch nicht verwendbar.

Übrig bleiben Erdalkalimetalle und Zirkonium. Von diesen bilden Strontium und Calcium genau wie Magnesium Me_2Pb -Verbindungen, die jedoch bis zu höheren Temperaturen stabil sind. Auch mit Barium bildet Blei eine intermetallische Verbindung Ba_2Pb aus, diese ist unter Standardbedingungen aber nur bis 928 °C stabil. Trotzdem wird ebenfalls ein Versuch mit Barium unternommen, da es in der Erdalkaligruppe unter Strontium und Calcium steht.

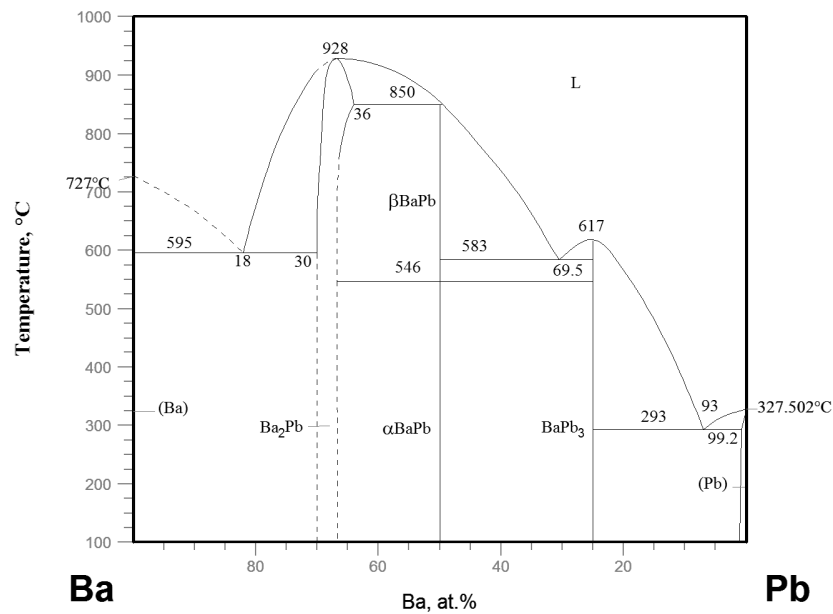


Abbildung 3.5.: Zweistoffphasendiagramm Blei-Barium[MO90]

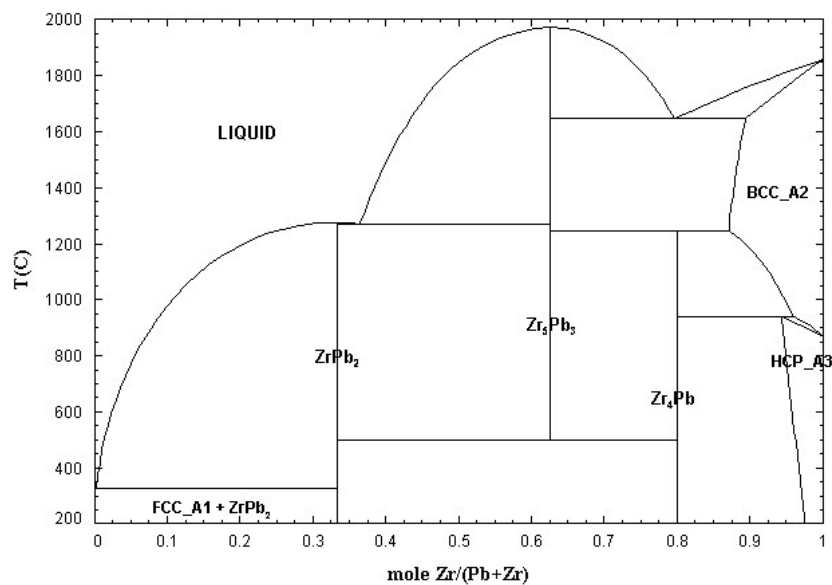


Abbildung 3.6.: Zweistoffphasendiagramm Blei-Zirkonium[Fac]

Zuletzt bleibt noch das Zirkonium übrig, bei dem neben Zr_2Pb auch noch Zr_5Pb_3 und Zr_4Pb bei ausreichend hohen Temperaturen stabil sind. Die Hochtemperaturmodifikation des Zirkoniums, die weit oberhalb der eutektischen Temperatur des Eisen-Kohlenstoffsystems erstarrt, kann ebenfalls einen nennenswerten Anteil an Blei lösen.

4. Versuche

4.1. Legierungszusammensetzung

Als Grundlage der Versuche dient Gusseisen mit 3.6 % Kohlenstoff und 2.6 % Silizium. Dafür werden 70 % Roheisen und 30 % Stahlschrott eingeschmolzen. Verwendet wurden hierfür Sorelmetal und die Bandenden eines Tiefziehstahls. Die relativ hohen Kohlenstoff- und Siliziumgehalte werden mit Graphit und Ferrosilizium (FeSi) anhand der in Tabelle 4.1 gegebenen Zusammensetzungen eingestellt. Zur Erzielung einer kugeligen Graphitausbildung wird eine Magnesiumbehandlung durchgeführt. Der angestrebte Endgehalt beträgt 0.05 %. Bei dem verwendeten FeSi wurde zudem eine Charge mit einem besonders niedrigen Calcium-Anteil verwendet. Sonst wäre alleine schon durch das richtige Einstellen des Siliziumgehalts mehr Calcium eingebracht worden, als in den Versuchen verwendet werden soll.

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung der Schmelze und chargierter Materialien

	%C	%Si	Menge
Stahl	0,0034	0,0015	42 kg
Roheisen	4	1,08	98 kg
Graphit	100	-	1.125 kg
Fesi	-	75	3.4 kg
Schmelze	3,6	2,6	145 kg

Eine Zusammenstellung der kritischen Gehalte verschiedener Störelemente nach diversen anderen Autoren findet sich bei [Thi70]. Die für Blei angegebenen Werte reichen von 20 ppm bis zu 110 ppm. Die meisten Quellen geben jedoch entweder 20 ppm oder 90 ppm als Grenzwert an. Für die Versuchsreihe wird der Bleigehalt auf 60 ppm festgelegt. In eigenen Versuchen von [Thi70] ist bei diesem Gehalt schon ein erheblicher Teil der Graphitkugeln zerstört. Eine merkliche Auswirkung von Blei wird bei [Thi70] bereits ab einem Gehalt von 10 ppm angegeben. Die erste Probe wird nur mit Behandlungsmittel, ohne weitere Elemente versetzt. Das entstehende Gefüge ist der Ausgangszustand, aufgrund dessen bei der späteren Auswertung die Effekte der Substitutionselemente bestimmt werden sollen.

Der Anteil an zu untersuchendem Element wird anhand des Bleigehalts berechnet. Dabei wird die Verbindung, bei der die größte Menge des Elements benötigt wird, um ein Bleiatom zu binden, als Grundlage genommen. Es kommen dabei natürlich nur die Verbindungen in Frage, die oberhalb der eutektischen Temperatur stabil sind. In der Regel wird die doppelte Stoffmenge des vorhandenen Bleis benötigt, bei Zirkonium findet sich jedoch auch die Verbindung Zr_4Pb , daher wird vom Zirkonium die vierfache Stoffmenge hinzugefügt. Zudem werden mit Cer und Strontium noch Versuche mit der vierfachen Stoffmenge durchgeführt. Das Ausbringen der Elemente wird mit 60 % angenommen, allerdings gibt es hierfür keine Anhaltswerte.

Die genaue Zusammensetzung ist in Anhang A angegeben.

Tabelle 4.2.: Versuchsplan mit Endgehalten der zu untersuchenden Elemente

Schmelze	%Pb	%Ce	%Sr	%Ba	%Ca	%Zr
1	0,0077	-	-	-	-	-
2	0,0077	0,01	-	-	-	-
3	0,0058	0,016	-	-	-	-
4	0,0077	-	0,007	-	-	-
5	0,0058	-	0,01	-	-	-
6	0,0077	-	-	0,008	-	-
7	0,0058	-	-	-	0,0022	-
8	0,0058	-	-	-	-	0,01

Blei, Strontium und Calcium werden als Reinelemente zugesetzt. Für Zirkonium und Cer wird mit diesen Elementen angereichertes FeSi zugegeben. Dies enthält 30 % Cer, beziehungsweise 35 % Zirkonium. Als Bariumquelle wird Bariumsilizid (BaSi) verwendet, das einen Massenanteil von 25 % Barium enthält. Bei der Legierung des Reinstrontiums wurde besonders darauf geachtet, es bis unmittelbar vor der Verwendung unter Luftabschluss aufzubewahren.

Unerwartet schwierig gestaltete sich das Einbringen der nötigen Bleimenge. Das Ausbringen des aufgegebenen Reinbleis war zunächst extrem gering. Selbst nachdem ein Vielfaches der benötigten Menge zugegeben worden war, bewegte sich der Anteil unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers von 10 ppm. Durch die gleichzeitige Zugabe von Elektrolyteisen konnte das Ausbringen jedoch auf rund 25 % gesteigert werden. Durch diese Probleme ist der Bleianteil bei den ersten vier Versuchen mit 77 ppm etwas zu hoch ausgefallen. Am zweiten Versuchstag passte die Zusammensetzung mit 58 ppm besser zur Vorgabe. Die Zugabemengen der zu untersuchenden Elemente wurden jeweils auf die tatsächliche vorhandene Zusammensetzung angepasst. Rechnerisch ergeben sich die in Tabelle 4.2 angegebenen Endgehalte.

4.2. Probenherstellung

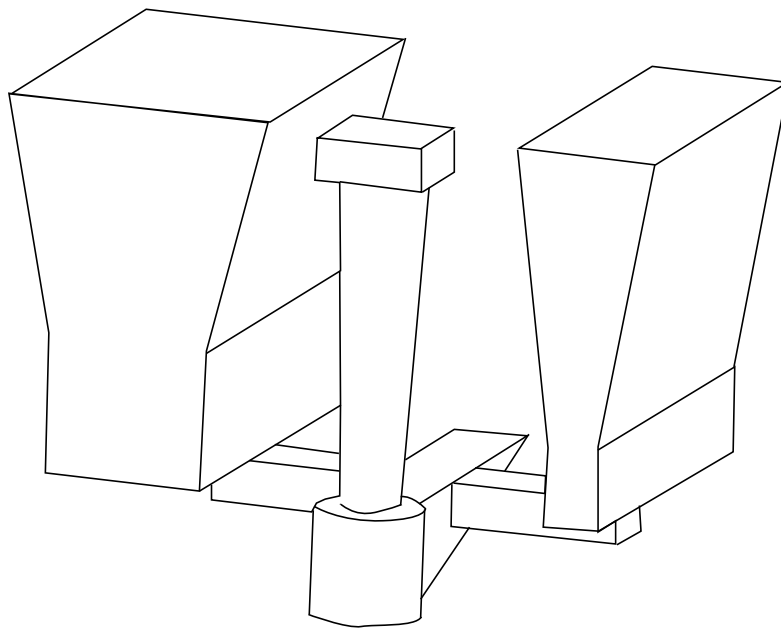


Abbildung 4.1.: Form der abgegossenen Proben mit einem Y2- und Y4-Prüfkörper

Von jeder Legierung werden rund 35 kg für einen Abguss benötigt. So lassen sich auf dem verwendeten Mittelfrequenz-Induktionsofen, dessen Füllgewicht rund 150 kg beträgt, immer vier Versuche aus einer Grundsammelze gießen. Diese wird zunächst in Kohlenstoff-, Silizium- und Bleigehalt eingestellt.

Die Magnesiumbehandlung erfolgt nach dem Sandwich-Verfahren. Dafür wird das Behandlungsmittel mit Schrott, oder in diesem Fall Reineisen abgedeckt. So kann die Reaktion nach dem Übergießen verzögert werden, bis sich eine ausreichend hohe Metallsäule aufgebaut hat. Dadurch wird versucht, den hohen Dampfdruck des Magnesiums zu kompensieren und das Ausbringen der Behandlung zu verbessern. Die zu untersuchenden Elemente werden zum Behandlungsmittel gegeben und durch die Badbewegung bei der Reaktion gleichmäßig verteilt. Die benötigte Menge des Behandlungsmittels wird nach dem Schwefelgehalt der Schmelze errechnet, bewegt sich jedoch meist um 1 %.

Im Anschluss muss noch die bei der Behandlung entstandene Schlacke entfernt und geimpft werden. Alle kommerziell erhältlichen Impfmittel enthielten mindestens eins der interessanten Elemente in einer unzulässig hohen Konzentration. Daher konnte ausschließlich FeSi verwendet werden. Die verwendete Menge des Impfmittels beträgt 0.3 %.

Aus den fertig eingestellten Schmelzen werden jeweils ein Y2- und Y4-Prüfkörper gegossen. Das Gussteil mit Gieß- und Anschnittsystem ist in Abbildung 4.1 darge-

stellt. Der Y4-Körper ist zudem durch Dämmplatten im Formkasten isoliert, um eine noch langsamere Abkühlung zu erreichen. So lässt sich der Guss eines extrem dickwandigen Bauteils abbilden. Weiterhin wird ein QuiK-Cup-Tiegel mit Schmelze gefüllt und nach Erstarrung der Randschale im Wasser abgeschreckt. So erhält man das Gefüge jeder Schmelze für drei unterschiedliche Abkühlungsgeschwindigkeiten.

Für die exakte Nachanalyse wird auch noch eine Probe für das FS genommen. Der Anguss dieser Probe wird zudem chemisch aufgeschlossen und seine Zusammensetzung mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma untersucht. Für die exakte Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wird außerdem ein Teil des Angusses mit einem CS-Analysator untersucht.

5. Auswertung

5.1. Endzusammensetzungen

Die Proben für die Nachanalyse werden nach Durchführung der Versuche abgeschliffen und mit dem FS untersucht. Der Anguss dieser weiß erstarrten Körper wird für die chemische Auflösung und nachfolgende Analyse mit der optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma gemörsert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1.: Endzusammensetzungen der hergestellten Legierungen nach Analyse mit FS und ICP-OES

Element	Analyse	Probe							
		1	2	3	4	5	6	7	8
C	Soll	3,6							
	FS	3,66	3,35	3,55	3,47	3,56	3,57	3,51	3,51
Si	Soll	2,6							
	FS	2,49	2,57	2,56	2,56	2,64	2,46	2,53	2,51
Pb	Soll	0,0074				0,0058			
	ICP-OES	0,0050	0,0046	0,0037	0,0044	0,0051	0,0047	0,0037	0,0023
	FS	0,0045	0,0037	0,0023	0,0022	0,0047	0,0046	0,0023	0,0010
Mg	Soll	0,05							
	ICP-OES	0,0501	0,0459	0,0462	0,0380	0,0610	0,0460	0,0474	0,0445
	FS	0,0520	0,0430	0,0450	0,0340	0,0630	0,0490	0,0520	0,0440
Ce	Soll	0,0100				0,0156			
	ICP-OES	0,0090				0,0116			
	FS	0,0071				0,0098			
Sr	Soll	0,0063				0,0100			
	ICP-OES	0,0002				0,0013			
Ba	Soll	0,0098							
	ICP-OES	0,0007							
Ca	Soll	0,0022							
	ICP-OES	0,0090							
Zr	Soll	0,0100							
	ICP-OES	0,0162							
	FS	0,0150							

Die Kohlenstoff- und Siliziumanteile liegen stets sehr nah bei den errechneten Werten. Einzig die Probe zwei weicht im Kohlenstoffgehalt relativ stark nach unten von den anderen Zusammensetzungen ab. Der Magnesiumgehalt weicht insbesondere bei den Proben vier und fünf vom Zielwert 0.05 % ab. Diese Unterschiede bewegen sich jedoch alle noch im vertretbaren Rahmen.

Der Bleigehalt fällt jeweils vom ersten zum zuletzt erfolgten Abguss ab. Bis auf die Legierung von Probe vier ist hier ein klarer Trend erkennbar. Zur Überprüfung der Abbrandrate wurde ein zusätzlicher Versuch durchgeführt, bei dem eine mit 300 ppm Blei legierte Schmelze auf 1400 °C gehalten wird. Ein Abbrand ließ sich dabei nicht eindeutig feststellen. Bei einer Erhöhung der Haltetemperatur auf 1500 °C beträgt der Verlust etwa 5 ppm Blei pro Minute.

Einige der ermittelten Gehalte weichen von der erwarteten Höhe beträchtlich ab. Der Cer-Gehalt beträgt 60 % bis 70 % des errechneten Gehalts. Das ICP-OES-Ergebnis fällt dabei stets ein wenig höher aus. Bei der geringeren Zugabemenge sind sogar 90 % des Zielwerts vorhanden.

Das Ausbringen des Strontiums ist extrem gering. Bei der größeren Zugabemenge, die einen Anteil von 100 ppm erreichen sollte, finden sich nur 13 ppm in der Legierung wieder. Beim geringeren Gehalt ist das Ausbringen mit weniger als einem Zwanzigstel des Zielgehalts sogar noch schlechter. Auch mit Barium wird nur ein Ausbringen von weniger als 10 % erreicht.

Bei Calcium und Zirkonium zeigt sich ein ganz anderes Verhalten. Der Calciumgehalt ist mehr als viermal so hoch wie angepeilt. Das bedeutet, dass mehr Calcium im erstarrten Werkstoff vorhanden ist, als überhaupt zugegeben wurde. Folglich muss es hier zu einem Fremdeintrag gekommen sein. Zirkonium erreicht ein Ausbringen von 100 %, anstelle der vermuteten 60 %. Der Endgehalt entspricht etwa der bei Behandlung zugegebenen Menge.

Weiterhin enthalten alle Proben einen auffällig hohen Titangehalt von rund 200 ppm. Dies lässt sich auf das verwendete Ausgangsmaterial zurück führen. Aufgrund seiner Reinheit wurde als Roheisen Sorelmetal verwendet. Grade dieses hat jedoch vergleichsweise hohe Titangehalte.

5.2. Lichtmikroskopische Untersuchung

Die würfelförmigen Abschreckproben werden in jeder Ebene mittig geteilt. Aus einem der Achtel wird ein Schliff hergestellt, der den Gefügeverlauf von der Außenseite zum thermischen Zentrum hin darstellt.

Aus den Y-Proben werden mittig liegende Scheiben ausgeschnitten. Die Y2-Körper sind dabei noch klein genug, dass ein Schliff über die gesamte Probenbreite darstellbar ist. Dabei ist besonders der weiter oben liegende Teil interessant, da dieser durch den Speiser thermisch beeinflusst wird. Aber auch der Mittelpunkt des Prüfkörpers ist auf dem Probenstück sichtbar. Der Speiser zählt bei den Y-Proben generell nicht zum Prüfkörper.

Im Gegensatz dazu sind die Y4-Proben so groß, dass sie nicht komplett eingebettet werden können. Es wird ein Stück herausgeschnitten, das den Verlauf vom Zentrum des Normteils der Probe "aufwärts" in Richtung des Speisers abbildet.

Von allen Schliffen werden Übersichtsaufnahmen aufgenommen, die aus zehn Einzelbildern zusammen gesetzt werden. Die Lage dieses Ausschnitts wird möglichst repräsentativ zwischen Außen- und Innenbereich gewählt.

Y4-Proben

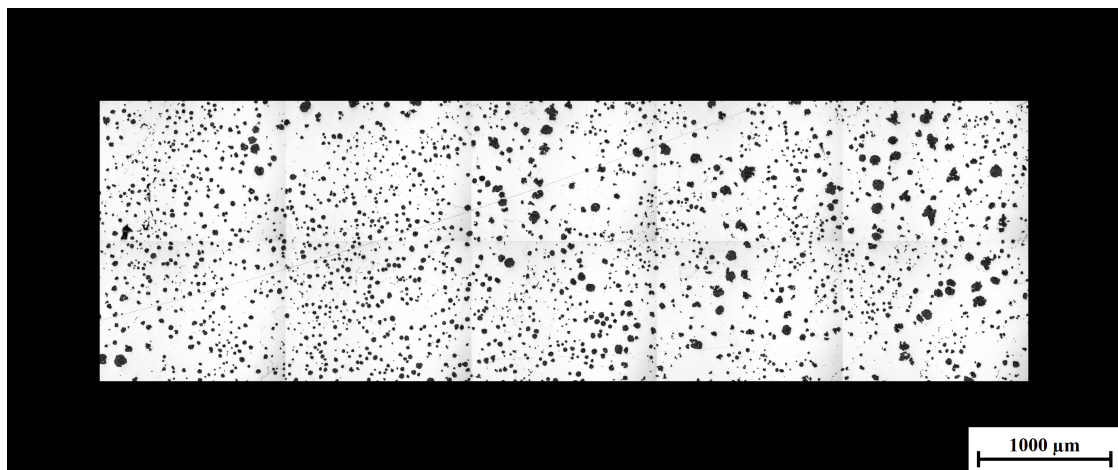


Abbildung 5.1.: Übersichtsaufnahme der Pb1-Y4-Probe

Die Übersichtsaufnahmen der Y4-Proben zeigen stets ein ähnliches Bild. Es finden sich einige größere Graphitkugeln umgeben von großen Schalen metallischer Matrix. Daneben liegen Bereiche mit zahlreichen, erheblich kleineren Kugeln vor, die bei der eutektischen Erstarrung entstanden sein müssen. Nur sehr wenige Graphitkugeln weichen deutlich von der Kugelform ab.

Exemplarisch ist in Abbildung 5.1 die Aufnahme der Y4-Probe aus Pb1 dargestellt. Man sieht deutlich den Unterschied zwischen primär und eutektisch erstarrten Graphitkugeln. Eine Gradient von Rand- zu Kerngebiet ist nicht ersichtlich.

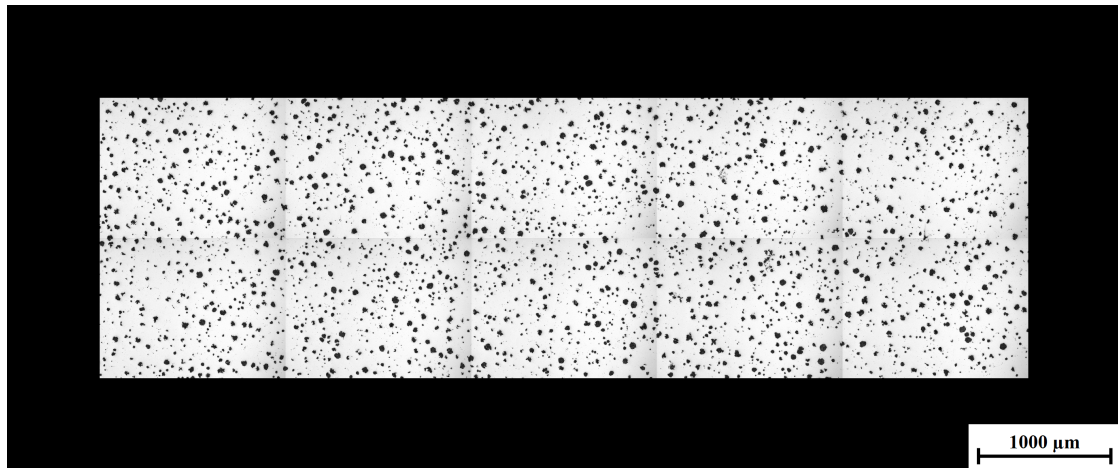


Abbildung 5.2.: Übersichtsaufnahme der Pb1-Y2-Probe

Y2-Proben

Bei den Y2- zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie bei den Y4-Proben. Die Gefüge sind wieder aus primär erstarrten und feineren dazwischen liegenden, eutektisch erstarrten Zellen aufgebaut. Allerdings sind aufgrund der höheren Abkühlungsgeschwindigkeit alle Strukturen deutlich kleiner als bei den Y4-Proben. Die Gestalt der Graphitkugeln wird dadurch jedoch nicht verändert.

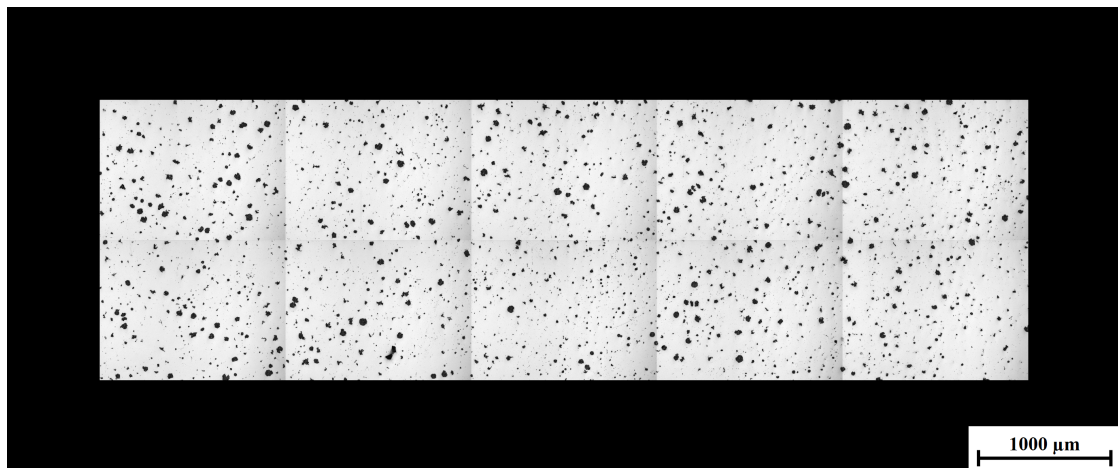


Abbildung 5.3.: Übersichtsaufnahme der PbSr3-Y2-Probe

Auffällig war allerdings die Legierung PbSr3. Diese Y2-Probe unterschied sich deutlich von den anderen. Interessanterweise lassen sich bei der zugehörigen Abschreckprobe und sogar bei der gleichzeitig abgegossenen Y4-Probe keine signifikanten Unterschiede zu den Proben der anderen Legierungen finden.

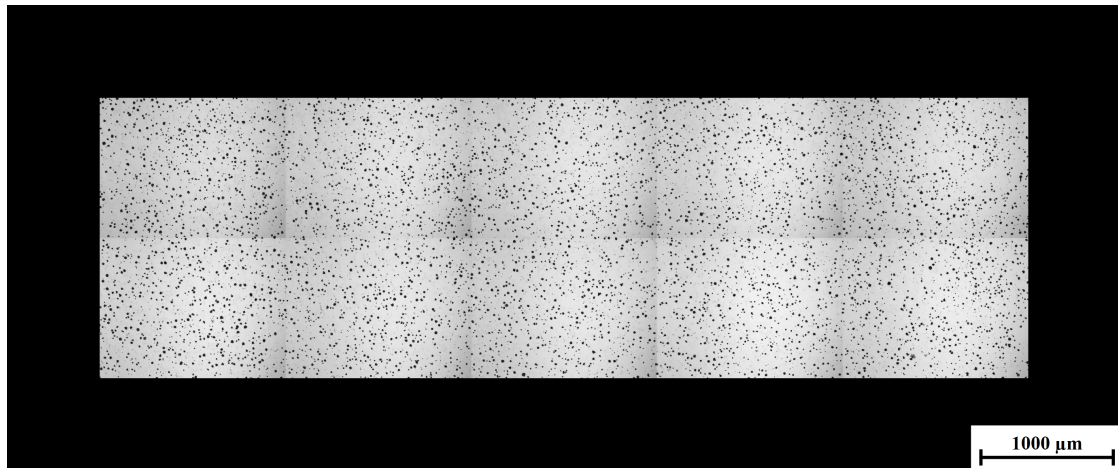


Abbildung 5.4.: Übersichtsaufnahme der PbSr3-Abschreckprobe

Abschreckproben

Die Abschreckproben ähneln sich untereinander sehr stark, wie es auch bei den anderen Proben der Fall ist. Alle Strukturen sind noch einmal deutlich verfeinert. Es lassen sich wieder die primär von den eutektischen erstarrten Bereichen unterscheiden. Diese Unterschiede sind aber im Allgemeinen kleiner als bei den Y-Proben und das Gefüge ist recht gleichmäßig. Es sind keine auffälligen Unterschiede zwischen den Proben festzustellen.

Alle aufgenommenen Bilder sind noch einmal im Anhang C aufgeführt.

5.3. Gussanalyse

Die bei der lichtmikroskopischen Beurteilung der Proben aufgenommen Bilder werden zudem noch mit der Software *AMGuss* analysiert. Diese gibt Kennwerte zu Klassifizierung des Gefüges aus, die der DIN EN ISO 945: "Gusseisen - Bestimmung der Mikrostruktur von Graphit" entsprechen. Von jeder Probe werden dafür die zehn Bilder verwendet, die für die Übersichtsaufnahme erstellt wurden.

Das erste Charakterisierungsmerkmal ist die Ausscheidungsichte der Graphitteilchen pro mm^2 . Das Gefüge ist in der Regel homogener bei höherer Ausscheidungsichte, eine Steigerung dieser Kennzahl ist also eine positive Beeinflussung der Legierung. Sie liegt in den dünnwandigeren Y2- höher als in den Y4-Körpern. Das Ansteigen der Ausscheidungsichte bei sinkenden Wandstärken ist aufgrund der kürzeren Erstarrungszeit und damit kleineren Diffusionswege auch zu erwarten. Die Legierung, der eine stöchiometrische Menge Strontium zugegeben wurde, weicht allerdings in geringem Maße von diesem Verhalten ab. Dies ist auch die Y2-Probe,

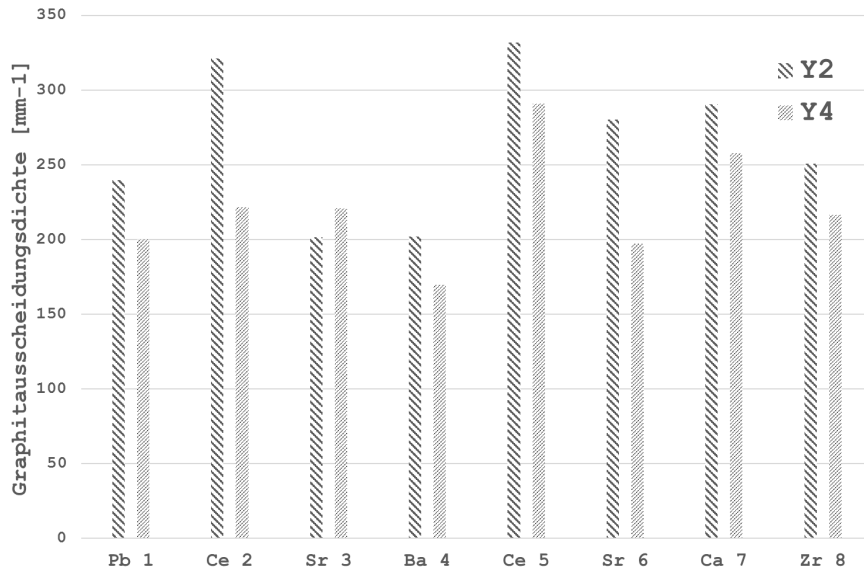


Abbildung 5.5.: Graphitausscheidungsichte in den Y2- und Y4-Proben

deren Aussehen deutlich von den anderen abwich. Der Unterschied ist allerdings nicht sehr groß.

Die größte Steigerung der Ausscheidungsichte relativ zur nur mit Blei versetzten Legierung lässt sich durch eine große Cer-Zugabe erzielen. Eine geringe Cermenge kann dies nur bei geringer Wandstärke erreichen, genau wie eine große Strontiummenge. Calcium erhöht die Ausscheidungsichte in beiden Wandstärken.

Eine geringe Menge Strontium und die Bariumzugabe haben einen geringen negativen Effekt auf die Ausscheidungsichte. Zirkonium hat überhaupt keinen signifikanten Effekt. Die Werte liegen ungefähr auf der Höhe der Ausgangswerte der nur mit Blei versetzten Legierung.

Die Nodularität ist ein Kennwert, der die Rundheit von Graphitkugeln angibt. Eine perfekt glatte Kugel, bzw. ein perfekter Kreis in der Schnittebene würde eine Nodularitätskennzahl von 1 ergeben. Je höher der Wert liegt, desto geringer ist die Abweichung von der Kreisform und dadurch die Kerbwirkung des Graphitteilchens auf das metallische Gefüge.

Cer, Calcium und Zirkonium sorgen für eine geringfügige Steigerung der Nodularität. Die große Strontiummenge hatte nahezu keinen Einfluss, sorgte jedoch wie Cer, Calcium und Zirkonium für eine gleichmäßige Nodularität bei beiden Wandstärken. Die geringe Strontium- und die Bariumzugabe erhöhen demgegenüber sogar die Differenz zwischen den Y2- und den Y4-Proben.

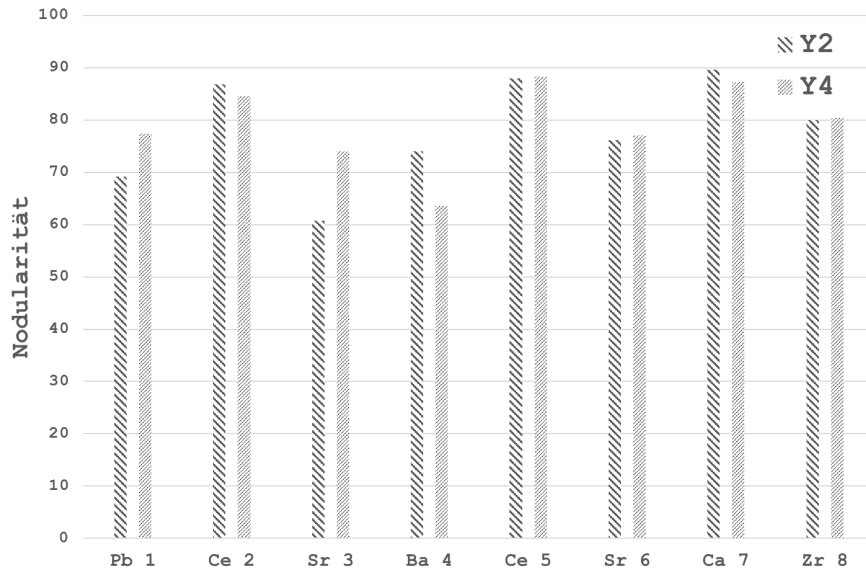


Abbildung 5.6.: Nodularität in den Y2- und Y4-Proben

Matrixgefüge

Zuletzt wurden noch die Pb1-Y4- und die PbCe5-Y4-Probe geätzt, um die Ausbildung der Matrix zu untersuchen. Verwendet wurde hierfür eine Nitalätzung über einige Sekunden. Die Ferrit-Körner bleiben dabei hell, während die Perlit-Körner danach dunkler erscheinen.

Um die größeren Graphitkugeln findet sich ein ausgedehnter Ferritsaum. Die Ferritkörner um primäre Graphitkugeln sind oft zusammen gewachsen. Perlit findet sich nur um die kleineren, eutektisch erstarrten Graphitkugeln. In Abbildung 5.7 ist beispielhaft ein Bildausschnitt der Pb1-Y4-Probe dargestellt. Unerwarteterweise gibt es zwischen der Pb1- und PbCe5-Legierung keinen nennenswerten Unterschied.

Mit Amguss lässt sich ebenfalls der Anteil von Ferrit- und Perlit am Gefüge bestimmen. Der Perlitanteil sank durch die Zugabe von Cer bei PbCe5 im Vergleich zu Pb1 von 14.4 % auf 9.5 %.

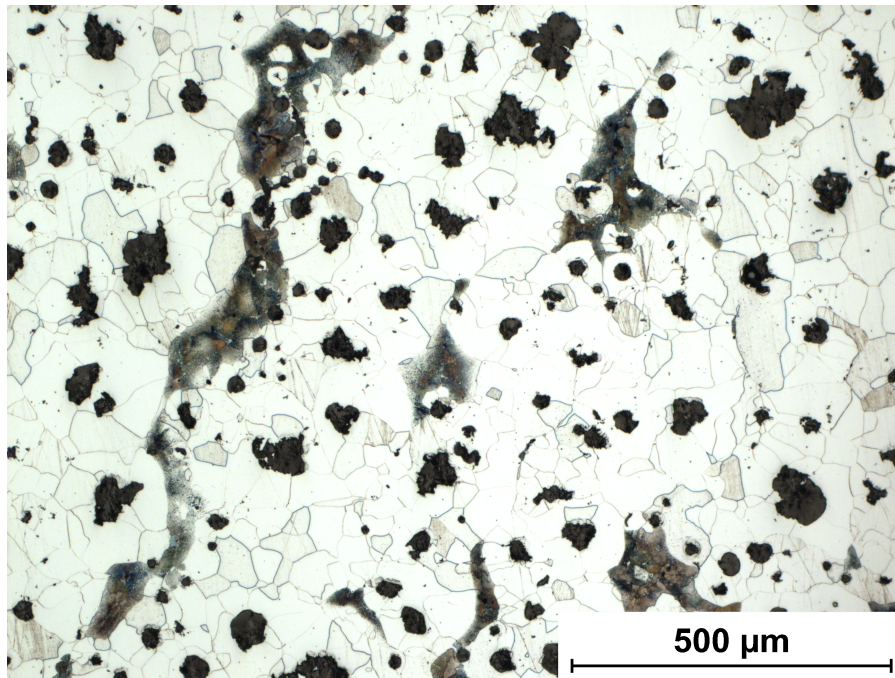


Abbildung 5.7.: Gefüge der Pb1-Y4-Probe mit Perit- und Ferritkörnern nach Nital-Ätzung

5.4. REM-Untersuchung

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden von den Legierungen 1, 5 und 6 jeweils die Y4- und die Abschreckprobe untersucht. Die Probe PbSr3Y2 wurde zusätzlich untersucht, da ihr Aussehen unter dem Lichtmikroskop auffällig war. Das REM besitzt neben einer gegenüber dem Lichtmikroskop deutlich höheren Vergrößerung auch die Fähigkeit, mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie die Materialzusammensetzung an einer bestimmten Stelle zu ermitteln.

Üblicherweise würden die Proben bevor sie mit Graphit beschichtet werden noch angeätzt. Dadurch lassen sich viele Strukturen, beispielsweise die Korngrenzen, besser erfassen. Aufgrund der geringen Größe der erwarteten Partikel hätten diese dabei eventuell aus der Matrix herausgelöst werden können. Daher erfolgt nur ein Beschichten mit Graphit.

Legierung Pb1 - Y4-Probe

Das Blei besitzt einen starken Kontrast zu Matrix und Graphit bei Anzeige der rückgestreuten Elektronen. Die Intensität ist hauptsächlich von der Masse und damit der Ordnungszahl des rückstreuenden Elements abhängig. Blei ist eines der schwersten im Werkstoff zu erwartenden Elemente und erscheint daher gegenüber dem Hintergrund aus Eisen strahlend weiß.

Tabelle 5.2.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Probe Pb1Y4

Element	Messpunkt						
	1	2	3	4	5	6	7
Pb	41,66	5,05	15,39	19,05	1,07	45,74	
Ti	9,8	17,18		17,43	67,47	1,74	
Mg	19,26	24,69	4,28	23,05	8,05	2,33	
O	5,07	1,47		14,33	5,12	4,19	

Das Auffinden bleihaltiger Gefügestellen gestaltete sich trotzdem außerordentlich schwierig, da beim REM stets ein starkes Rauschen auftritt. Aufgrund des vermuteten oberflächenaktiven Verhaltens des Elements wurden zunächst die Ränder der Graphitpartikel untersucht. Dort lies sich allerdings kein Blei nachweisen. Stattdessen lag das Blei stets mittig zwischen den Graphitkugeln, vermutlich auf den Korngrenzen. Eine Verbindung konnte dabei nicht identifiziert werden, wohlmöglich liegt das Blei tatsächlich elementar vor.

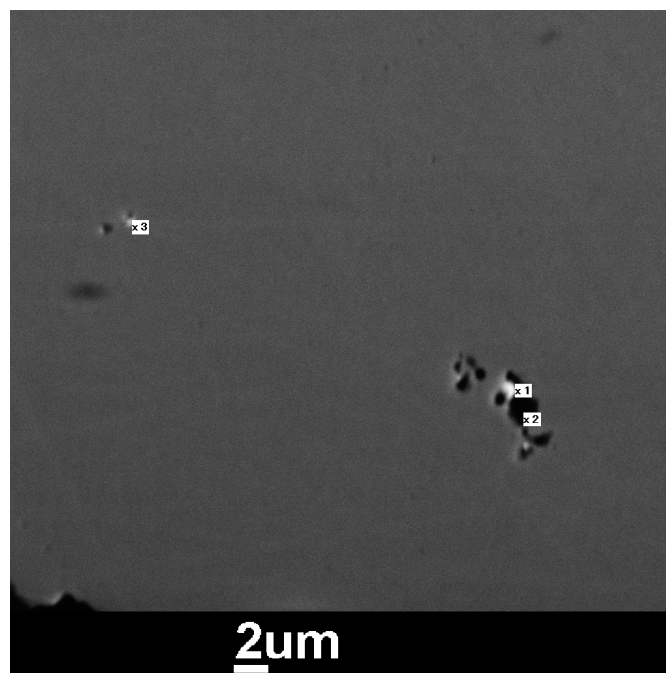


Abbildung 5.8.: Aufnahme einer Korngrenze der Probe Pb1Y4 mit Magnesium-, Blei- und Titanausscheidungen

Neben dem Blei lagen stets noch andere Ausscheidungen vor. Dabei kam es wahrscheinlich zur Bildung der einen Ausscheidung auf der Oberfläche der anderen. Bei den Ausscheidungen handelt es sich um Magnesiumoxide und titanhaltige Phasen, aber auch Anteile an Niob ließen sich nachweisen. Der Sauerstoffanteil ist meist recht niedrig, es handelt sich also wahrscheinlich eher um Mischphasen oder -karbide dieser Elemente. Die Ausscheidungen sind anhand ihrer Färbung, die durch

die Masse der enthaltenen Elemente entsteht, recht zuverlässig zu unterscheiden. Bei den am dunkelsten erscheinenden Ausscheidungen handelt es sich hauptsächlich um magnesiumhaltige Teilchen. Die helleren, grauen Teilchen enthalten schwerere Elemente, in dieser Probe meist Titan. Die hellsten Punkte zeigen einen hohen Bleigehalt an.

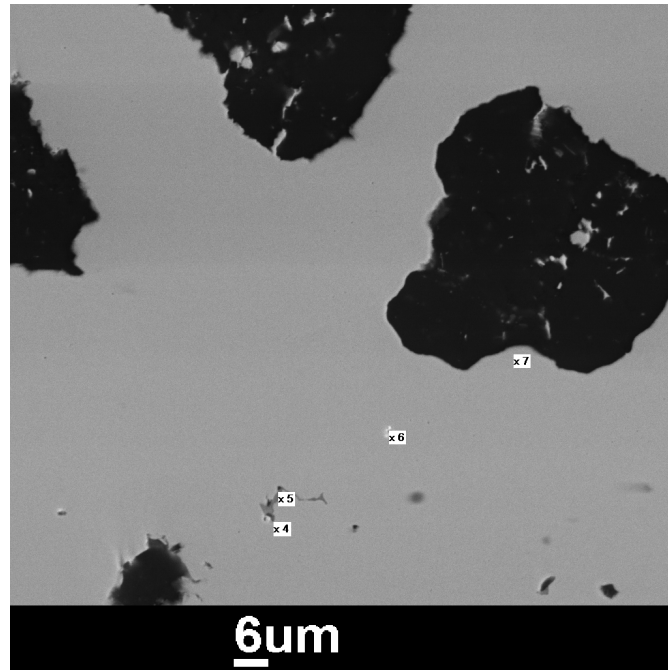


Abbildung 5.9.: Übersichtsaufnahme der Probe Pb1Y4 mit Magnesium-, Blei- und Titanausscheidungen

Legierung PbCe5 - Y4-Probe

Tabelle 5.3.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Probe PbCe5Y4

Element	Messstelle						
	1	2	3	4	5	6	7
Pb		0,34	0,97	1,45	0,25	0,07	54,06
Ti		65,51	0,03	17,16	0,75	15,59	3,66
Mg	10,35		41,78	3,23	8,1	1,28	15,49
Ce	36,78			21,65	45,12		0,67
La				34,18	18,10	0,87	1,34
O			20,22				1,52

Zusätzlich zu den bereits bei Pb1Y4 aufgetretenen Magnesium- und Bleipartikeln finden sich in PbCe5Y4 auch solche, die große Mengen Cer enthalten. Auch Lanthan lässt sich nachweisen, da das Cer als Mischmetall zugegeben wurde. Im Mischmetall

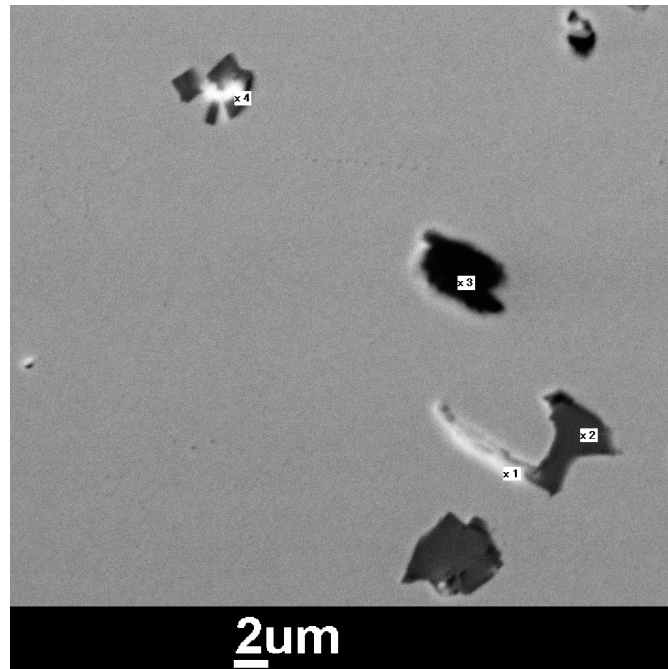


Abbildung 5.10.: Aufnahme einiger Ausscheidungen aus Magnesium, Cer, Lanthan und Titan in der Probe PbCe_5Y_4

können aber auch noch weitere Lanthanoide enthalten sein. Diese ließen sich allerdings an keinem der Messpunkte nachweisen.

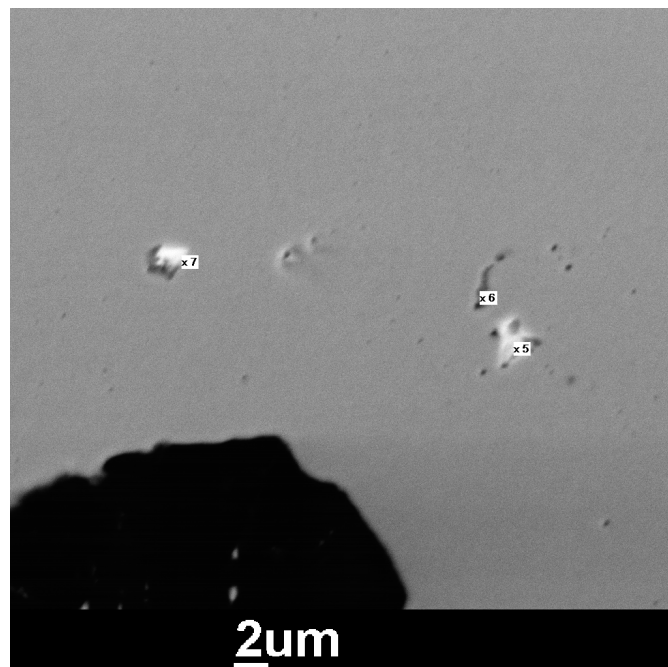


Abbildung 5.11.: Aufnahme einer Korngrenze der Probe PbCe_5Y_4 mit Magnesium-, Cer-, Lanthan- und Titanausscheidungen

Wie in Pb1 treten Titan und Vanadium auch in dieser Probe oft neben den magnesium- und bleihaltigen Phasen auf. An den Messpunkten x1 und x4 ist zudem rund 15 % Phosphor enthalten.

Der Partikel 7 in Abbildung 5.11 war der einzige auf dieser Probe, der einen hohen Bleigehalt aufwies. Die restliche Zusammensetzung legt nahe, dass er auf einem MgO-Teilchen aufgewachsen ist. Viele der restlichen Partikel zeigten geringe Anteile an Blei. Diese liegen jedoch immer noch weit oberhalb des Gesamtanteils von 60 ppm, sodass es hier auf jeden Fall zu einer Aufkonzentration gekommen ist.

Legierung PbSr6 - Y4-Probe

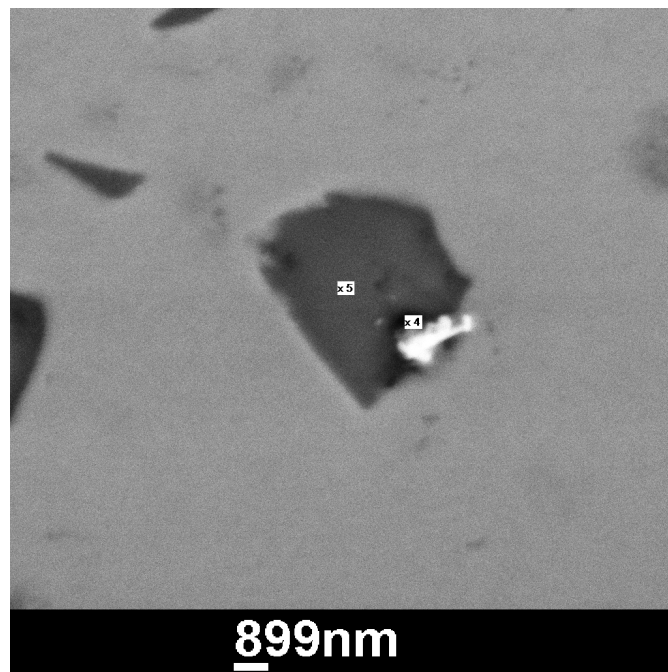


Abbildung 5.12.: Aufnahme einer großen Titanausscheidung an einem Magnesium- und Bleipartikel in der Probe PbSr6Y4

Wie bei den vorigen Proben liegen Magnesiumoxid, titan- und bleihaltige Ausscheidungen aufeinander aufgewachsen vor. Strontium ließ sich an einigen Messstellen nachweisen, aber nur in recht geringer Konzentration. Diese liegt jedoch immer noch deutlich über dem mittleren Gehalt von 13 ppm. Eine Veränderung der Ausscheidungen durch das zugefügte Strontium ist hingegen nicht erkennbar.

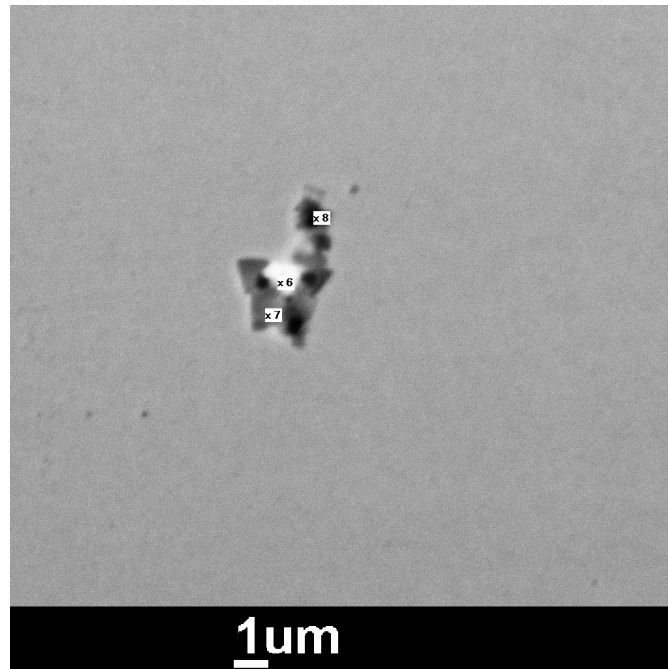


Abbildung 5.13.: Zusammenschluss diverser Magnesium-, Titan- und Bleiausscheidungen in PbSr6Y4

Tabelle 5.4.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Probe PbSr6Y4

Element	Messstelle				
	4	5	6	7	8
Pb	10,7	0,69	29,99	1,21	0,99
Ti	21,02	72,49	7,52	42,13	20,68
Mg	19,25	0,25	13,43	0,88	14,17
Nb	1,98	7,47	1,17	5,65	3,19
V	4,12	14,88	0,9	6,29	2,36
Sr		0,47	1,19	2,98	
O	22,74		14,86		3,82

Legierung PbSr3 - Y2-Probe

Die ebenfalls untersuchte Y2-Probe von PbSr3 zeigte bei höherer Vergrößerung keine Auffälligkeiten. Es waren keine Ausscheidungen zu finden, die sich von den anderen Proben unterschieden hätten. Auch die Zahl und Größe der Ausscheidungen war nicht von den anderen Legierungen verschieden. Mit dem REM kann daher nicht das abweichende Gefüge erklärt werden.

Legierung Pb1 - AbschreckProbe

Die Abschreckprobe der Legierung Pb1 zeigt, wie schon die dickwandigere Y4-Probe, feine Ausscheidungen. Diese sitzen ebenfalls dort, wo man die Korngrenzen

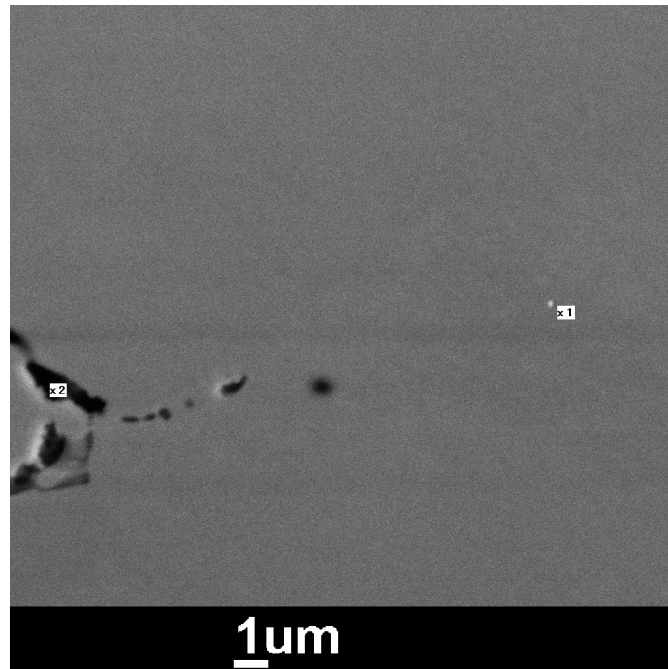


Abbildung 5.14.: Blei- neben einer Magnesiumoxidausscheidung in der Abschreckprobe von Pb1

vermuten würde, mittig zwischen den Graphitkugeln. Die in Abbildung 5.14 am Messpunkt 1 dargestellte Bleikonzentration war die einzige Bleiausscheidung, die auf der gesamten untersuchten Oberfläche auffindbar war. Ihre Ausdehnung beträgt etwa 180 nm und der gemessene Bleianteil 3.52 %. Außer Silizium und Eisen werden jedoch keine weiteren Elemente an dieser Stelle gefunden, so dass das Blei als letztes und auf der Kornoberfläche erstarrt sein muss.

Die Zusammensetzung an Messpunkt zwei zeigt ein nahezu stöchiometrisches Verhältnis von Magnesium und Sauerstoff bei 17 %.

Legierung PbCe5 - AbschreckProbe

Die Legierung PbCe5 unterscheidet sich im REM nicht wesentlich von der Pb1. Die enthaltenen seltenen Erden bilden an der Messstelle 1 eine Ausscheidung mit hohem Lanthan- und Ceranteil. Auch Blei ist an dieser Stelle nachweisbar, obwohl es so nicht sichtbar ist. Auch an der Messstelle 2, einem Magnesiumoxid-Partikel, ist ein geringer Bleianteil vorhanden.

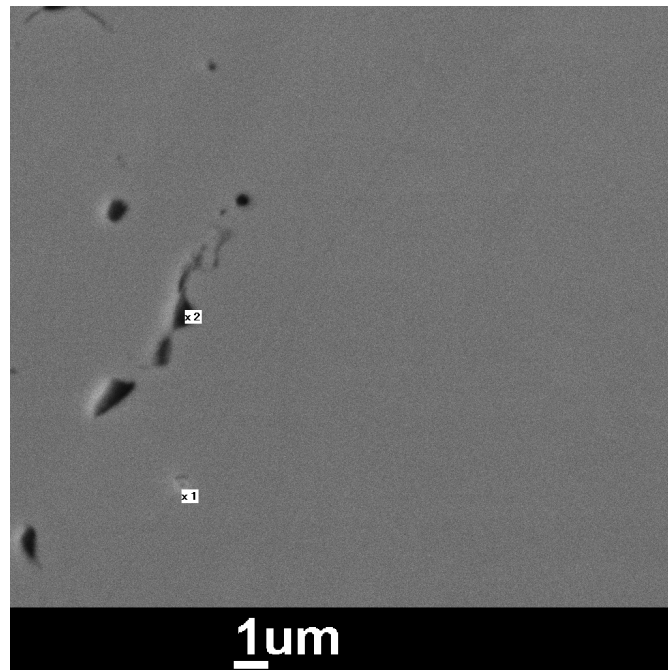


Abbildung 5.15.: Blei- neben einer Magnesiumoxidausscheidung in der Abschreckprobe von Pb1

Tabelle 5.5.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Abschreckprobe von PbCe5

Element	Messstelle	
	1	2
Ti	0,73	
Mg	3,51	15,8
La	8,66	
Ce	4,53	0,54
Pb	0,95	1,11
S	2,62	
O		4,58

6. Diskussion

Die sinkenden Bleigehalte über die verschiedenen Versuche lassen sich durch den Abbrand gut abbilden. Die Schmelze musste relativ stark im Ofen überhitzt werden. Die geringen Metallmengen kühlen durch das zweimalige Umschütten vom Ofen in einen Transporttiegel und dann in einen Behandlungstiegel sehr stark ab. Durch die notwendige Überhitzung kam es vermutlich zu einem relativ starken Abbrand. Obwohl die Zeit nicht gestoppt wurde, sind zwei bis drei Minuten pro Abguss ein realistischer Zeitraum.

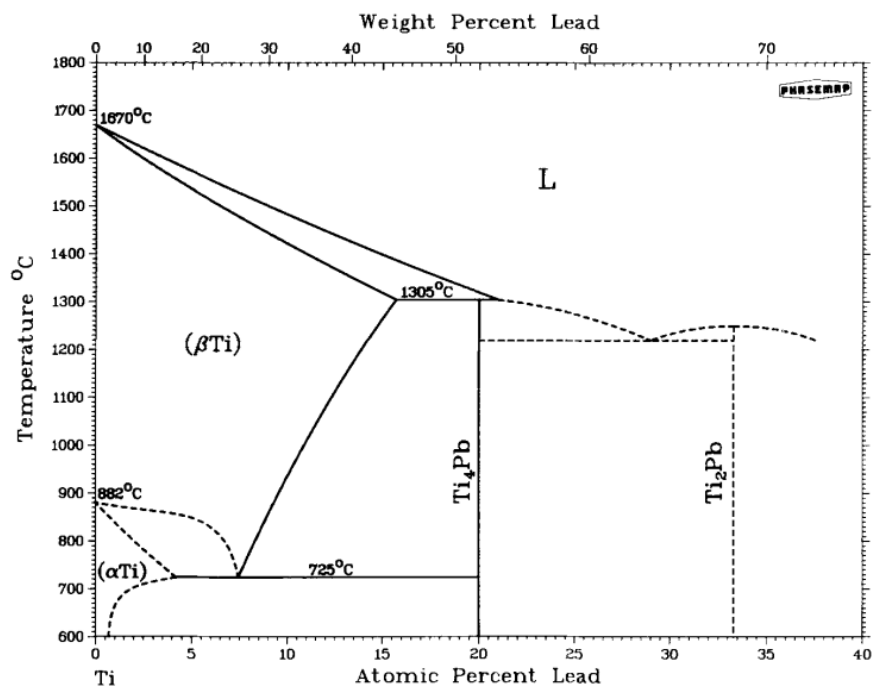


Abbildung 6.1.: Zweistoffphasendiagramm Blei Titan[Mur84]

Durch das verwendete Sorelmetal besitzen alle Legierung einen erhöhten Titananteil. Im Produktionsprozess steht dies mit einer hoch titanhaltigen Schlacke im Kontakt. Sie stellt das Hauptprodukt des Prozesses dar und wird zu Farbpigmenten weiter verarbeitet. Im Nebenprodukt Sorelmetal kommt es dabei zu einer Anreicherung von Titan. Der Einfluss des erhöhten Titangehalts auf die Störwirkung ist jedoch schwer nachzuvollziehen. Die bei [Thi70] zitierten Quellen geben als

kritische Konzentration für Titan 400 ppm bis 1000 ppm an. Davon sind die Gehalte jedoch weit entfernt. Der Einfluss des Titans auf die Wirkung des eingebrachten Bleis lässt sich nicht einwandfrei nachvollziehen, auszuschließen ist eine Reaktion jedoch nicht. Im Phasendiagramm Blei-Titan [Mur84] in Abbildung 6.1 finden sich die Phasen Ti_2Pb und Ti_4Pb , die ebenfalls oberhalb der eutektischen Eisen-Kohlenstofftemperatur stabil sind. Mit einer Bildungstemperatur von 1305°C wird Ti_4Pb dabei noch oberhalb aller vorgeschlagenen Phasen außer Pb_5Zr_3 gebildet. Allerdings lassen sich stets die hellen bleihaltigen von den dunkleren Titan-Phasen unterscheiden.

Es zeigte sich ebenfalls, dass das Ausbringen von Strontium extrem gering war, möglicherweise beruht dies auf der Verwendung in elementarer Form. Allerdings verhielt sich Barium ähnlich, obwohl es als BaSi gebunden zugegeben wurde. Erklären lässt sich dies wohl nur mit der extremen Reaktivität dieser Elemente. Dadurch müssen sie während der Behandlung verbrannt oder als Verbindung in die Schlacke gelangt sein.

Trotz ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung sehen sich alle Proben sehr ähnlich. Entgegen der Literaturangabe reichte der Gehalt von 60 ppm Blei nicht zur Störung der Graphitbildung aus. Ein nachgeschobener Versuch mit 80 ppm Blei hatte erstaunlicherweise ebenfalls keinerlei Auswirkungen auf die Kugelgraphitbildung. Möglicherweise waren die verwendeten Ausgangsstoffe, das Sorel-Roheisen und der Tiefziehstahl, von deutlich höherer Reinheit als die in der Literatur verwendeten Rohmaterialien. Die dort angegebenen Grenzen wären dann auf den nicht erfassten Gehalt an weiteren, störend wirkenden Elementen zurückzuführen. Deren Komplexeinfluss wird nach Formel 2.1 berechnet. Allerdings ergibt ein Bleigehalt von 60 ppm bereits einen Wert für S_b von $S_b = 290 * 0,006 = 1,74$. Dies liegt weit über dem Grenzwert von 1, die für diese Formel angegeben ist.

Durch den fallenden Bleianteil müsste die Störungswirkung im Versuchsablauf geringer werden. Allerdings hätte der in Blindprobe Pb1 erzielte Endgehalt von 50 ppm zu sehr deutlichen Abweichungen der Kugelgestalt führen sollen. Diese ließen sich nicht beobachten. Eine Verringerung der Störung bei nachfolgenden Versuchen ist angesichts der fehlerarm ausgeprägten Graphitsstruktur der Vergleichsprobe nicht erkenntlich. Eine eventuelle positive Auswirkung von Barium und Zirkonium lässt sich daher leider ebenfalls nicht feststellen.

Durch die Beschleunigung der Abkühlung von Y4 über Y2 zur Abschreckprobe wird das gebildete Gefüge zunehmend feiner. Jedoch bleibt der grundsätzliche Aufbau aus primär und eutektisch erstarrtem Anteil stets gleich. Bei der langsamsten Abkühlung hätte nach dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Mechanismus

eine deutliche Abweichung auftreten sollen. Auch bei der schnellsten Abkühlung hätte sich aufgrund der verkürzten Diffusionswege und dem dadurch erfolgenden Zwangseinbau von Blei ein Effekt erklären lassen. Allerdings sind auch hier keine Auffälligkeiten aufgetreten.

Bei der Legierung PbSr3 zeigten die anderen Proben neben der Y2 keine signifikanten Abweichungen zu den restlichen, obwohl sie zeitgleich aus demselben Tiegel abgegossen wurden. PbSr3Y4 und PbSr3Y2 erstarrten sogar im selben Kasten. Auch im REM ließ sich keine Abweichung ermitteln. Der Grund für das abweichende Erscheinungsbild lässt sich mit der vorhandenen Analytik nicht erklären.

Die geätzten Proben zeigen den weitgehend ferritischen Aufbau der Matrix. Nur im zuletzt erstarrten Teil wurde Perlit gebildet. Die Perlitausbildung wird durch die Behinderung von Kohlenstoffdiffusion ermöglicht. Diese entsteht etwa durch den Einbau von Fremdatomen, wie auch Blei, in das Gitter. Da im zuletzt erstarrenden Teil allerdings viele Fremdatome sehr stark angereichert werden, lässt sich daraus kein Rückschluss auf das Verhalten von Blei ziehen. Allerdings zeigt sich, dass Blei im durchgeführten Versuch von der Phasengrenze zurückgewiesen wird und ein Einbau im Eisenmischkristall nicht stattfand.

Bestätigt wird dies auch in der EDX-Messung der Matrix (Messstelle 7 in Tabelle D.1), in der sich kein Blei feststellen lässt.

Generell muss bei den angegebenen EDX Messungen stets beachtet werden, dass durch die begrenzte Fokussierung des Elektronenstrahls auch Bereiche neben dem Zielgebiet mit gemessen werden können. Viel gravierender ist jedoch, dass auch Gefügebestandteile unterhalb des Messpunktes mit gemessen werden. Dadurch wird das Messsignal sehr kleiner Partikel durch die darunter liegende Matrix stark verfälscht. Gerade bei den Abschreckproben werden sehr kleine Partikel im Sekundärelektronenbild zwar angezeigt, bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)-Messung liegt der gemessene Gehalt dann jedoch nur bei wenigen Prozent. Dieser Umstand erschwert es auch, die Stöchiometrie der vorliegenden Phasen einwandfrei zu erfassen.

Allerdings werden so an einigen Stellen auch andere Elemente nachgewiesen, als man aus dem Sekundärelektronenbild erwarten würde. Diese liegen dann unterhalb des sichtbaren Partikels. Möglicherweise sind die Partikel auch komplett von einer aufgrund ihrer geringen Stärke nicht sichtbaren Bleischicht umgeben.

Zusammengefasst lassen die Ergebnisse der REM-Untersuchung zwei mögliche Interpretationen zu. Möglicherweise ist das Blei von der Erstarrungsfront zurückgewiesen worden und dann im zuletzt verbleibenden Schmelzerest zwischen den Körnern

erstarrt. Dafür sprechen Bleipartikel, die sich scheinbar inmitten der Matrix befinden, ohne weitere Ausscheidungen, die als Substrat gedient haben könnten.

Andererseits könnte man vermuten, dass das Blei sich auf den Oberflächen der zahlreich vorhandenen Magnesiumoxide und -sulfide anlagerte, da diese zuerst entstanden. Während der Graphit erst bei Temperaturen wenig über der eutektischen Temperatur auftritt, sind diese Verbindungen noch oberhalb von 2000 °C stabil. Sie würden also bei Einbringen von Magnesium sofort gebildet und stellen die früheste verfügbare Oberfläche dar. Denkbar wäre auch, dass die Oberflächen dieser Partikel aufgrund ihres Aufbaus attraktiver für das Blei sind, als die Graphitoberfläche.

7. Fazit

In der vorliegenden Arbeit sollte die Möglichkeit untersucht werden, durch ausgewählte Elemente den Einfluss der Störelemente auf die Kugelgraphitausbildung zu verändern. Als Störelement wurde Blei verwendet, das ab Gehalten von einigen Dutzend ppm die korrekte Graphitausbildung empfindlich stört. Eine Verhinderung dieser Störwirkung ist bei der zusätzlichen Zugabe von Cer bekannt. Es kann mit Blei die intermetallischen Verbindungen Ce_2Pb und CePb_3 bilden, die oberhalb der eutektischen Temperatur des Eisen-Kohlenstoffsystems von 1150°C thermodynamisch stabil sind.

Als Substitution dafür wurden die Elemente Strontium, Calcium und Zirkonium zugesetzt. Sie bilden ebenfalls intermetallische Verbindungen, die oberhalb von 1150°C existieren können. Weiterhin wurde Barium verwendet, das ebenfalls eine Verbindung mit Blei ausbildet, die jedoch erst bei geringeren Temperaturen entstehen kann. Bei Strontium und Barium zeigte sich leider, dass das Ausbringen weit hinter der Erwartung von 60 % zurück blieb. Ihr Einfluss konnte daher nicht im gewünschten Ausmaß untersucht werden.

Offenbar waren die Literaturangaben zum kritischen Bleigehalt für das verwendete Gusseisen zu niedrig. Mit einem Anteil von 60 ppm konnte keine Beeinträchtigung der Graphitausbildung festgestellt werden. Möglicherweise waren die verwendeten Ausgangsstoffe wesentlich reiner als die in der Literatur verwendeten. Wahrscheinlich war der Anteil an nicht nachweisbaren Störelementen deswegen zu niedrig, um bei 60 ppm eine Störwirkung zu erzielen. Die Auswirkung auf den Effekt von Blei konnte daher nicht wie erwartet erfasst werden.

Fatal erwies sich die Verwendung von Sorelmetal als Roheisen. Dies zeichnet sich zwar durch seine hohe Reinheit aus, besitzt jedoch einen erhöhten Titananteil. Durch dieses ungeplant zusätzlich vorhandene Störelement kann es zu einer Beeinflussung des Experiments gekommen sein. Tatsächlich ließ sich das Blei stets in unmittelbarer Nähe zum Titan nachweisen. Von der Störgrenze des Titans waren die Gehalte dabei weit entfernt, so dass es auch durch Titan zu keiner Verschlechterung der Graphitausbildung kam.

Die REM-Untersuchung zeigte, dass sich das Blei nicht auf die gebildete Graphitoberfläche abschied, sondern auf die der Magnesiumoxid- und -sulfidpartikel. Dieses Verhalten ist nachvollziehbar, da sich diese noch vor den ersten Graphitteilchen bilden. Möglich ist auch, dass das Blei durch den erhöhten Titangehalt von der Adhäsion an der Grenzfläche Schmelze-Graphit abgehalten wurde. Beim Erstarren der letzten Schmelze würden die Magnesium-Partikel dann das Substrat für das Blei darstellen und dieses daher dort erstarren.

Zur Bestätigung oder Entkräftung der aufgestellten Hypothesen wären erneute Versuche durchzuführen, bei denen jedoch der Gehalt anderer Störelemente, speziell Titan, deutlich niedriger liegen muss. Außerdem muss der korrekte Grenzgehalt für Blei beim verwendeten Gusseisen bestimmt werden, um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erzielen.

Literaturverzeichnis

- [BDG13] BDG. *Werkstoffstruktur der Gießerei-Industrie im Bereich Eisen-Guss in Deutschland im Jahr 2013*. 2013.
- [BP95] I. Barin und G. Platzki. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. Weinheim, New York: VCH, 1995. ISBN: 3-527-28745-0. DOI: 10.1002/9783527619825.
- [BS12] H.-J. Bargel und G. Schulze. *Werkstoffkunde*. Springer Science and Business Media S.A., 2012. ISBN: 978-3-642-17716-3. DOI: 10.1007/978-3-642-17717-0.
- [Eis05] Eisenbeisser. Version vom 14.12.2015. 2005. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IJzerkoolstofdiagram.png>.
- [Fac] FactSage. *FSlead lead alloy database*.
- [Her63] K. Herfurth. “Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Oberflächenspannung von flüssigem Gusseisen mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen der Oberflächenspannung und der Entstehung der verschiedenen Graphitformen zu finden”. Dissertation. Freiberg: Bergakademie Freiberg, 1963.
- [HRS59] M. Hille, H. Rau und J. Schlipf. “Über die kristallographische Orientierung von Salzdendriten”. In: *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 63.2 (1959), S. 283–287. ISSN: 0005-9021. DOI: 10.1002/bbpc.19590630221.
- [KTW53] J. Keverian, F. Taylor und J. Wulff. In: *American Foundryman* 23.6 (1953), S. 85–91.
- [MBS74] R. H. McSwain, C. E. Bates und W. D. Scott. “Iron-Graphite Surface Phenomena and their Effects on Iron Solidification”. In: *Transactions of the American Foundrymen’s Society* 82 (1974), S. 85–94. ISSN: 00658375.
- [MO90] T. B. Massalski und H. Okamoto. *Binary alloy phase diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990. ISBN: 978-0-87170-403-0.

- [Mur84] J. L. Murray. “The Pb-Ti (Lead-Titanium) system”. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5.6 (1984), S. 613–615. ISSN: 0197-0216. DOI: 10.1007/BF02868325.
- [MW47] H. Morrogh und M. J. Williams. “Graphite Formation in Cast Irons and Nickel-Carbon and Cobalt-Carbon Alloys”. In: *Journal of the Iron and Steel Institute* 155.3 (1947), S. 321–371.
- [Nak+04] H. Nakae u. a. “Influence of Cooling rate on Graphite Morphology in Fe-C-S Alloys”. In: *Casting technology - 5000 years and beyond*. Hrsg. von K. Dal. Istanbul: The Turkish Foundry Association, 2004, S. 917–928. ISBN: 9758070924.
- [Sch60] J. Schlipf. “Der Wachstums- und Auflösungsprozess kleiner Teilchen unter besonderer Berücksichtigung der Keimbildung”. Dissertation. Berlin: TU Berlin, 1960.
- [SEV99] P. R. Sahm, I. Egry und T. Volkmann. *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*. Berlin, Heidelberg: Science and Business Media S.A., 1999. ISBN: 978-3-540-41566-4. DOI: 10.1007/978-3-642-58523-4.
- [Ska05] T. Skaland. “Nucleation Mechanisms in Ductile Cast Iron”. In: *Proceedings of the American Foundry Society Cast Iron Inoculation Conference*. Schaumburg, Illinois: American Foundry Society, 2005, S. 13–30. ISBN: 0874332915.
- [Spe98] Spektrum Akademischer Verlag. *Graphitstruktur*. Version vom 05.01.2016. 1998. URL: <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/graphitstruktur/3858>.
- [Thi70] T. Thielemann. “Zur Wirkung von Spurenelementen im Gusseisen mit Kugelgraphit”. In: *Giessereitechnik* 16.1 (1970), S. 16–24. ISSN: 00169803.

Anhänge

A. Zusammensetzung der Substitutionsstoffe

02/10 '02 10:55 FAX ++43+4262 2898

TREIBACHER AUERMET (A)

**TREIBACHER
AUERMET**

TREIBACHER

ELKEM A/S
Bremanger Smelteverk
N-6930 SVLEGEN

Zuständig Contact	K. Reichel
Abt. Dept.	SEC-GK
Telefon/Fax Telephone/Fax	++43 4262 505-383 ++43 4262 2898
Ihr Schreiben vom Your letter dated	Aug. 21, 2002
Ihr Zeichen Your ref.	Mr. Angelshaug
Datum Date	Sept. 30, 2002

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Our contract No.:	2200002721
Material:	UN1393 ALKALINE EARTH METAL ALLOY N.O.S. NON PYROPHOR STRONTIUM METAL
Size:	Circular / dia. 160 mm / height 81 mm
Country of origin:	China
Lot no.:	22-452
Net weight:	3.000 kg
Gross weight:	3.390 kg
Packaging:	60 UN steel drums of 50 kg net each on 6 pallets

% Sr	99,49	(100%)
% Ca	0,159	
% Ba	0,25	
% Si	0,001	
% Mg	0,01	
% Na	0,002	
% Fe	0,01	
% P	0,0006	

TREIBACHER AUERMET Produktionsges. m. b. H.

Adresse/address:
Treibacher Auermet Produktionsges.m.b.H.
A-9330 Althofen, Austria
Tel.: ++43+4262-505-0
Fax: ++43+4262-2898
e-mail: ra@treibacher.at
www.treibacher-auermet.com

Banken/banks:
Bank für Kärnten und Steiermark Klagenfurt
EUR-IBAN: AT35 1700 0001 0016 5091
USD-IBAN: AT35 1700 0003 0081 8096
BIC: BFKK AT 2K
Raiffeisen Zentralbank Österreich AG Wien
EUR-IBAN: AT01 3100 0007 0042 7674
BIC: RZBA AT WW

Register:
Firmenbuch Althofen
Firmenbuch-Gericht LG Klagenfurt
FN 932067, DVR, 0772372
Gerichtsstand: Klagenfurt
USt/VAT-ID-Nr. ATU 26034208
Es gelten die unschweblich Geschäftsbedingungen
The general terms & conditions shall apply



Abbildung A.1.: Analyse des zugegebenen Reinstrontiums

Date: 12/10/1
 Rev.: 01

RAW MATERIAL SPECIFICATION

D E L I V E R Y	Type of material :	Barium Silicon (BaSi)		
	Supplier / Producer :	MetChem AS, Holmenveien 37e; 0374 Oslo		
	Loading :	Rotterdam		

PARAMETERS	AVERAGE CARGOES	LIMIT SPECIFICATION
Ba Si Ca Fe	<i>25-30% 50-55% 3% max rest 70/10</i>	25 - 30% 50 - 55% 3% max rest 70/10
SIZING MM: ON DELIVERED BASIS	2-20 mm / 10-50 mm	10-50mm 90% min 2-20 mm 90% min

Packing:
 Standard big bags, body in woven polypropylene
 Pallets must be used in the bottom layer in the container. Pallets for forklift
 Weight: 1000 kilos net.
 4 straps for lifting, max 20 cm length, without innerliner, but coated.
Discharging: Flat base As alternative we accept standard discharging port.
Marking: two opposite sides
Labelling: Type of product, Size, Net weight, Lot no, IMO class

PRODUCTION :
 PURCHASING :
 SUPPLIER : MetChem AS

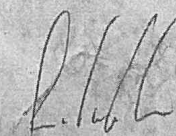

 for Elkem ASA
 Bremanger Smelteverk

Abbildung A.2.: Analyse des zugegebenen BaSi

IB1302
APLU06299044
257-351

Intersom Hong Kong Ltd.

INVOICE

Invoice-/Insurance No.

IB1302

40906 LARS T HORGE

Date of issue

SEPTEMBER 30, 2007

Our ref.

07CM245(1008)

Shipment No.

EBE-257-351

Buyers order No.

CA-BJO-Y2007(17th lot)

Buyer
ELKEM BJOLVEFOSSEN
N-5614, ALVIK, NORWAY
TEL: +47 56 55 0800
FAX: +47 56 55 0951

Delivery to
ELKEM BJOLVEFOSSEN
N-5614, ALVIK, NORWAY
TEL: +47 56 55 0800
FAX: +47 56 55 0951

L/C No.

B/L date

SEPTEMBER 30, 2007

Terms of payment

T/T 60 DAYS AFTER B/L DATE

Local transport

From

Terms of delivery

FOB ST INCOTERMS 2000

Precarriage by

From

B/L No.

APLU06299044

Shipped by

APL OSAKA V.023W

Port of loading

XINGANG, CHINA

Port of discharge

ALVIK, NORWAY

Country of origin

CHINA

ETA

NOVEMBER 5, 2007

Final destination

Marks Nos.

CALCIUM GRANULAR
3-6MM
MADE IN CHINA
SN 251-CC

Description of goods

CALCIUM GRANULAR

Unit price

\$4,960.00/MT

Net weight

24.000MT

Gross weight

27.840MT

Specifications

Ca (%)

Contract

99.0 min

Mg (%)

0.1 max

Fe (%)

0.02 max

Al (%)

0.08 max

Size

3-6mm

Package

IN PLASTIC BAGS UNDER
ARGON GAS AND INTO TIGHT
STEEL DRUMS OF 150KG NET
EACH, THEN ON 7-4-7
FUMIGATED PALLET. 12MT into
one 20' container.

Remarks

USD/RMB=7.4905 on Sep 30,
the unit price has been adjusted
to USD4,960/mt.

E. & O. E

HS No.

Total Invoice amount

USD119,040.00

SAY U.S.DOLLARS ONE HUNDRED NINETEEN THOUSAND FORTY AND 00/100 0

NLY

Please remit total invoice amount to:

Intersom Hong Kong Ltd. (Elkem's wholly owned company)

**ABN AMRO BANK NEW YORK (CHIPS UID 013237), FOR A/C OF ABN AMRO BANK HONG KONG
IN FAVOUR OF INTERSOM HONG KONG LIMITED, USD A/C # 6613608**

Intersom

Hong Kong Ltd.

RM B 19/F TUNG HIP COMMERCIAL BLDG. 244-252 DES VOEUS RD CENTRAL HONG KONG, CHINA

C/O: Elkem Beijing Representative Office

Rm 406, EAS Tower, No21 Xiaoyun Rd., Beijing, 100027, P.R. of China


Tel: +86 (10) 6462 3249 Fax: +86 (10) 58857146 (preferred) or 6462 3250 E-Mail: david.chen@elkem.no SD.456


Abbildung A.3.: Analyse des zugegebenen Reincalciums

25- 5-01:11:13AM;ELKEM BREMANGER # 17

VICTORIA ALLOYS (U.K.) LIMITED

Crown House
143 - 147 Regent Street
London W1R 7LB





Tel: 020 7734 2274
Fax: 020 7734 4320
Telex: 27126 VICALL G
E-Mail: general@vicall.demon.co.uk

ELKEM ASA
BREMANGER SMELTEVERK
N-6723 SVELGEN
NORWAY

Frode
Melvin
18 MAY 2001

CERTIFICATE OF WEIGHT SIZE AND ANALYSIS

OUR CONTRACT	: 1645.S. / 3269.P.
MATERIAL	: FERRO SILICON ZIRCONIUM
SIZE	: 2 - 10 MM
QUANTITY NET	: 5.741 METRIC TONS
PACKING	: SINGLE PLY BIG BAGS
DELIVERY	: FOB ROTTERDAM EC DUTY UNPAID
ANALYSIS	: SI 43.52 % ZR 30.83 % AL 0.56 % S 0.01 % C 0.03 % P 0.02 %

Zr-Si

FOR AND ON BEHALF OF
VICTORIA ALLOYS (U.K.) LIMITED

[Signature]

Abbildung A.4.: Analyse des zugegebenen ZrSi

B. Endzusammensetzungen nach Funkenspektrometer-Analyse

Element	Legierung										
	Schmelze 1	Pb1	PbCe2	PbSr3	PbBa4	Schmelze 2	PbCe5	PbSr6	PbCa7	PbZr8	
C	3,55	3,66	3,35	3,55	3,47	3,65	3,56	3,57	3,51	3,51	
Si	2,01	2,49	2,57	2,56	2,56	2,02	2,64	2,46	2,53	2,51	
Mn	0,029	0,032	0,033	0,034	0,034	0,029	0,034	0,033	0,033	0,033	
P	0,013	0,012	0,013	0,014	0,014	0,013	0,013	0,014	0,015	0,015	
S	0,0081	0,0076	0,0079	0,0079	0,0076	0,0092	0,0078	0,0099	0,0099	0,0089	
Cr	0,036	0,037	0,037	0,037	0,037	0,036	0,037	0,037	0,037	0,037	
Ni	0,07	0,067	0,068	0,068	0,071	0,0067	0,064	0,062	0,067	0,065	
Mo	0,0012	0,0018	0,0017	0,0012	0,0014	<0,001	0,0015	0,0011	<0,001	0,0015	
Al	0,0072	0,013	0,012	0,013	0,014	0,0053	0,015	0,012	0,013	0,013	
Cu	0,024	0,023	0,023	0,024	0,024	0,023	0,022	0,022	0,023	0,023	
Co	0,04	0,039	0,04	0,039	0,04	0,029	0,029	0,029	0,029	0,028	
Ti	0,022	0,022	0,022	0,022	0,025	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	
Nb	0,0022	0,002	0,002	0,002	0,0021	0,0025	0,0028	0,0023	0,0023	0,0024	
V	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,019	0,018	0,018	0,019	
W	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	
Pb	0,0074	0,0043	0,0037	0,0023	0,0022	0,0058	0,0047	0,0046	0,0023	0,001	
Mg	<0,001	0,052	0,043	0,045	0,034	<0,001	0,063	0,049	0,052	0,044	
B	0,0006	0,0004	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0005	0,0008	0,0008	
Sb	0,0095	0,0068	0,0075	0,0077	0,0088	0,0087	0,0036	0,0077	0,0099	0,01	
Sn	0,0088	0,0093	0,0092	0,0094	0,0092	0,0086	0,0092	0,0091	0,0092	0,0091	
Zn	0,001	0,0021	0,0021	0,0011	0,0014	0,0013	0,0028	0,0031	0,0016	0,0016	
As	0,0077	0,0073	0,0083	0,0078	0,0083	0,0072	0,0074	0,0076	0,0098	0,0099	
Bi	0,0094	0,0063	0,0068	0,0088	0,009	0,0086	0,005	0,006	0,0079	0,0087	
Ce	<0,002	<0,002	0,0071	<0,002	<0,002	<0,002	0,0098	<0,002	<0,002	<0,002	
Zr	0,0025	0,0017	0,0016	0,002	0,0022	0,0024	0,0031	0,0023	0,0023	0,015	
La	0,0013	0,0025	0,0039	0,0018	0,0017	0,0012	0,0069	0,0025	0,0018	0,0016	
Fe	94,1	93,4	93,7	93,5	93,6	94	93,4	93,6	93,6	93,6	
N	0,011	0,03	0,018	0,014	0,011	0,014	0,023	0,0096	0,0056	0,0065	
Se	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	

C. Übersichtsaufnahmen der Gefügeproben

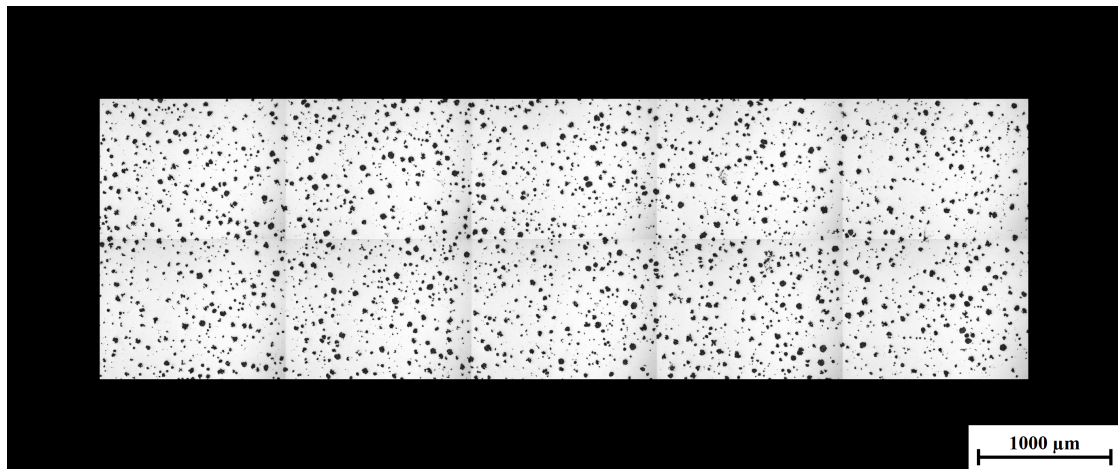


Abbildung C.1.: Übersichtsaufnahme der Pb1-Y2-Probe

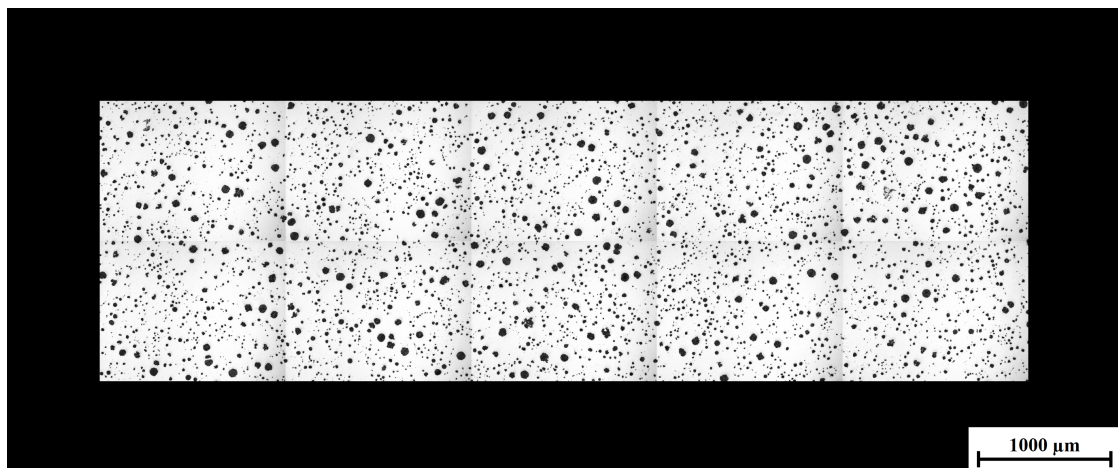


Abbildung C.2.: Übersichtsaufnahme der PbCe2-Y2-Probe

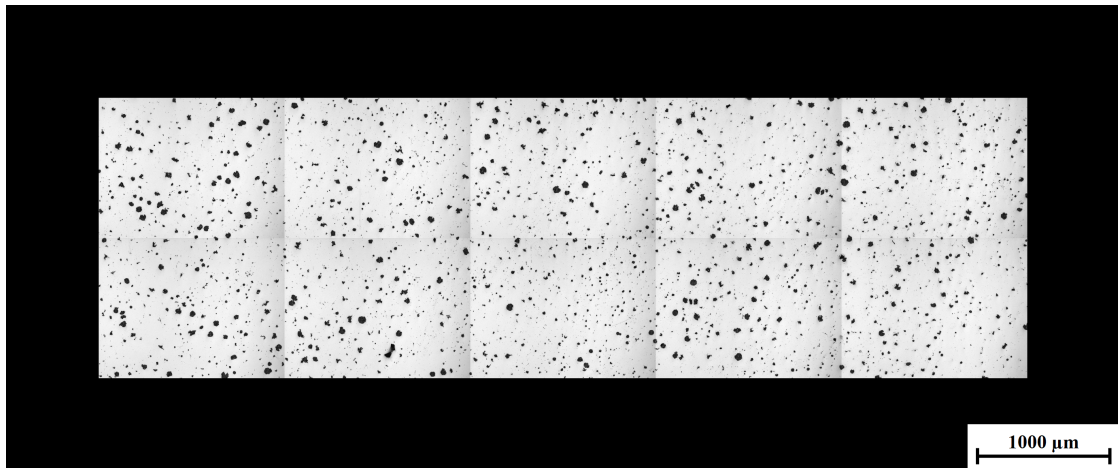


Abbildung C.3.: Übersichtsaufnahme der PbSr3-Y2-Probe

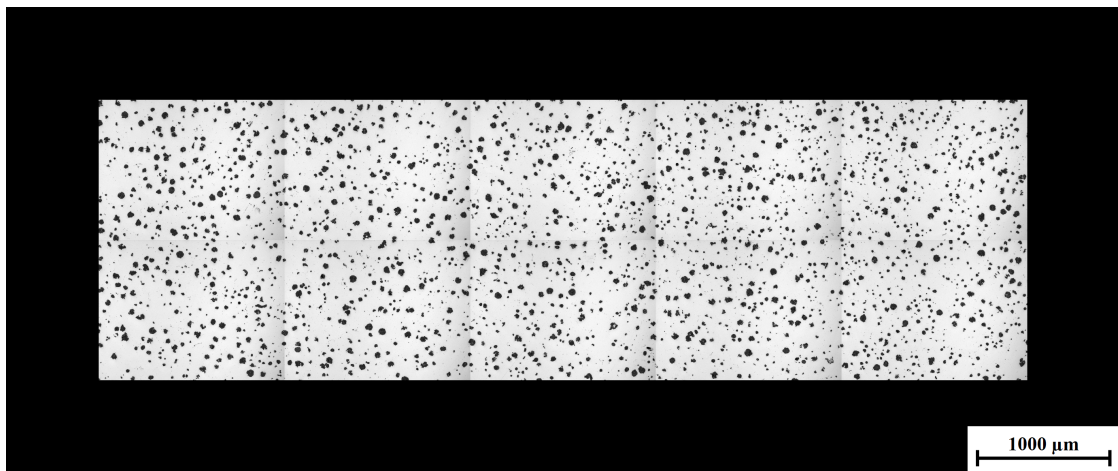


Abbildung C.4.: Übersichtsaufnahme der PbBa4-Y2-Probe

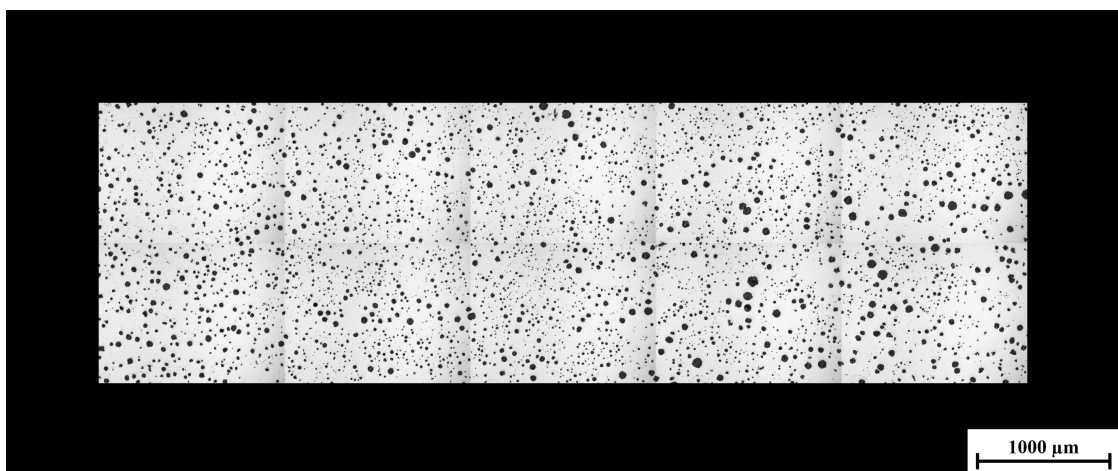


Abbildung C.5.: Übersichtsaufnahme der PbCe5-Y2-Probe

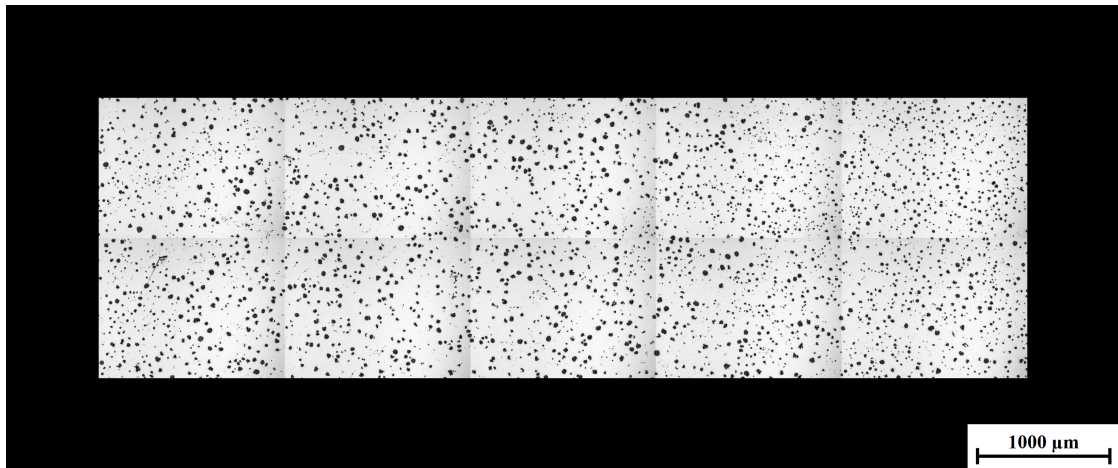


Abbildung C.6.: Übersichtsaufnahme der PbSr6-Y2-Probe

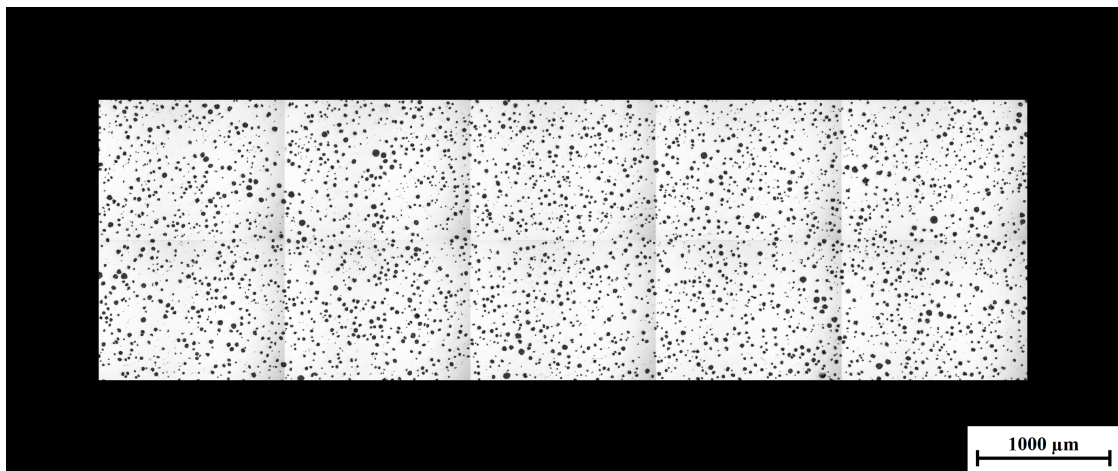


Abbildung C.7.: Übersichtsaufnahme der PbCa7-Y2-Probe

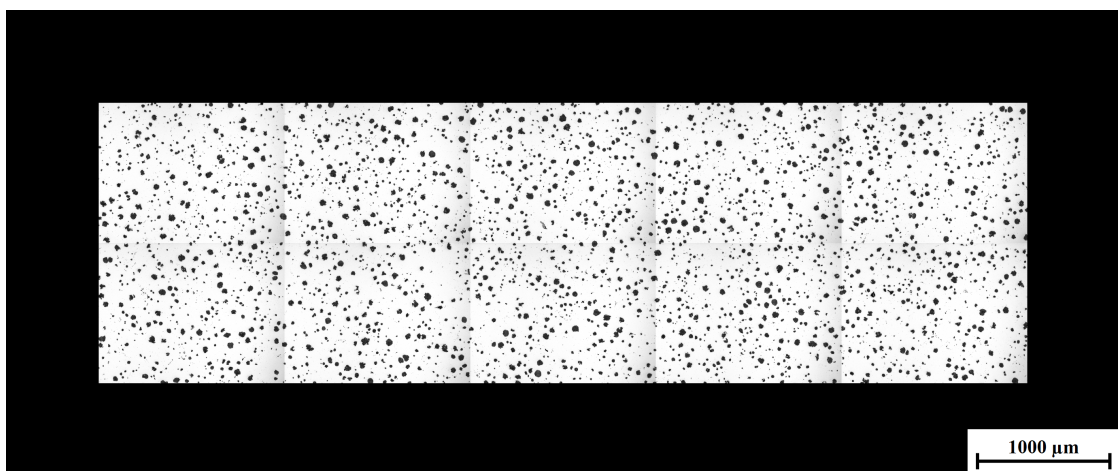


Abbildung C.8.: Übersichtsaufnahme der PbZr8-Y2-Probe

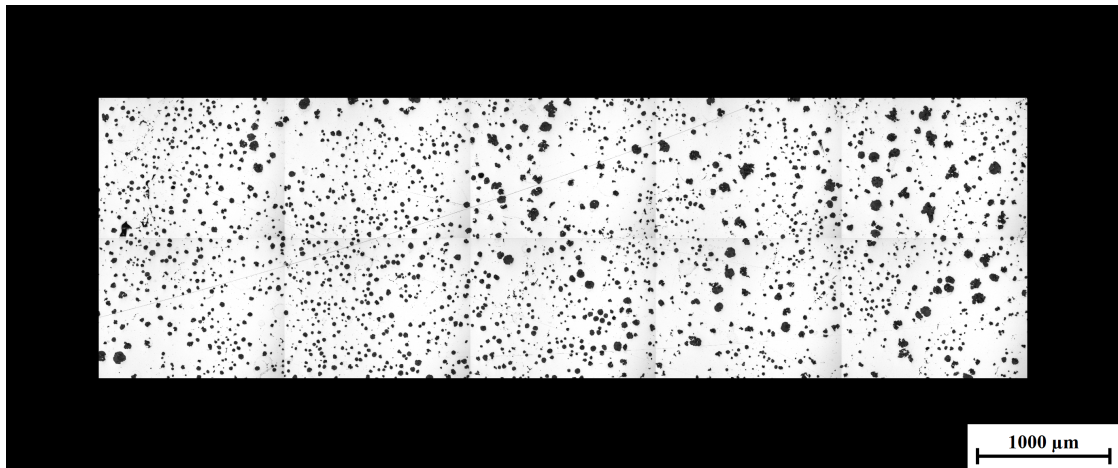


Abbildung C.9.: Übersichtsaufnahme der Pb1-Y4-Probe

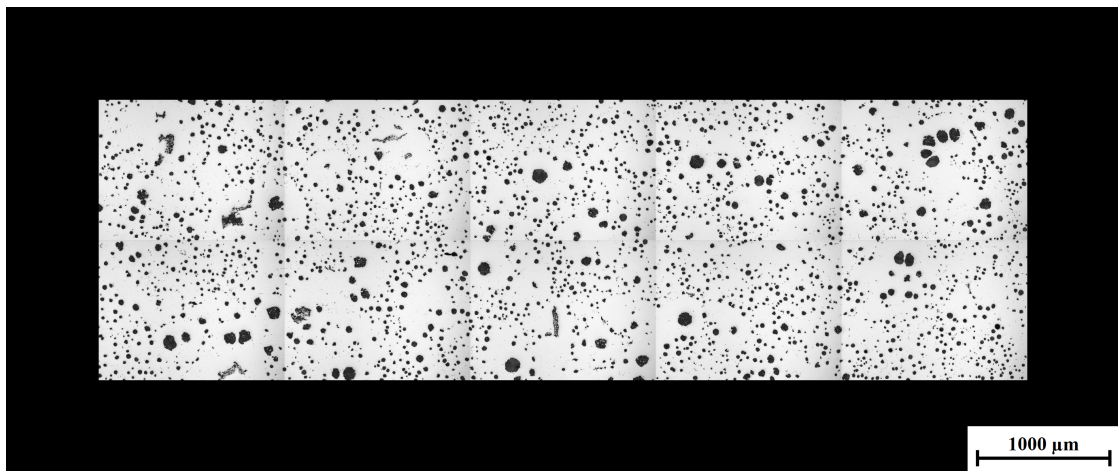


Abbildung C.10.: Übersichtsaufnahme der PbCe2-Y4-Probe

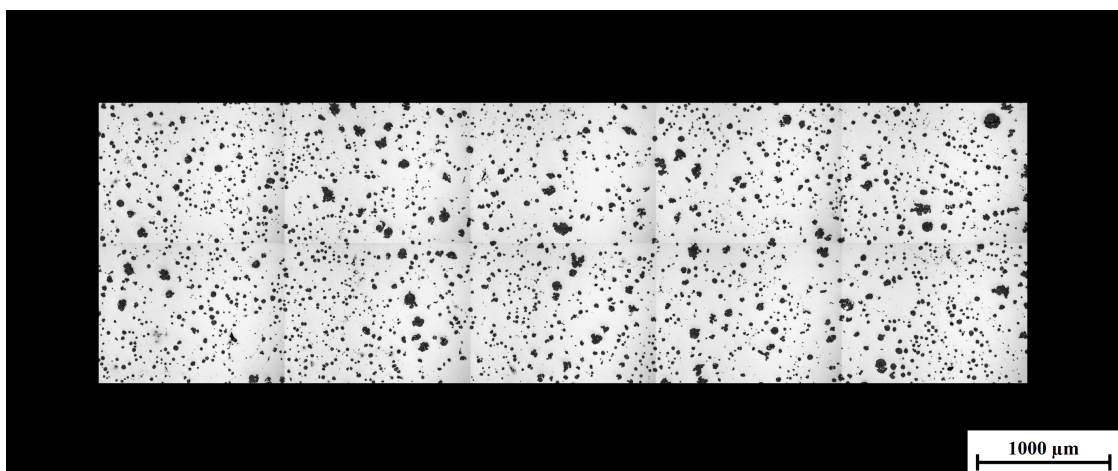


Abbildung C.11.: Übersichtsaufnahme der PbSr3-Y4-Probe

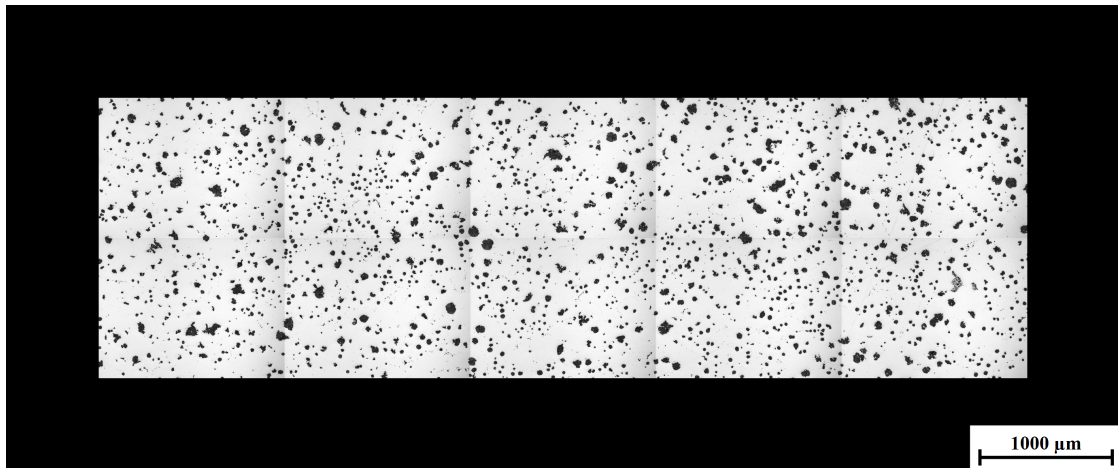


Abbildung C.12.: Übersichtsaufnahme der PbBa4-Y4-Probe

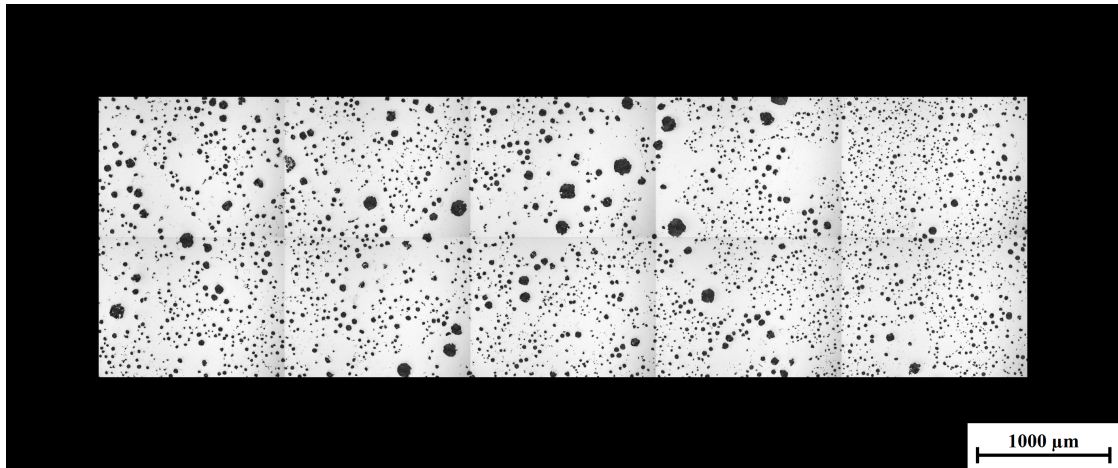


Abbildung C.13.: Übersichtsaufnahme der PbCe5-Y4-Probe

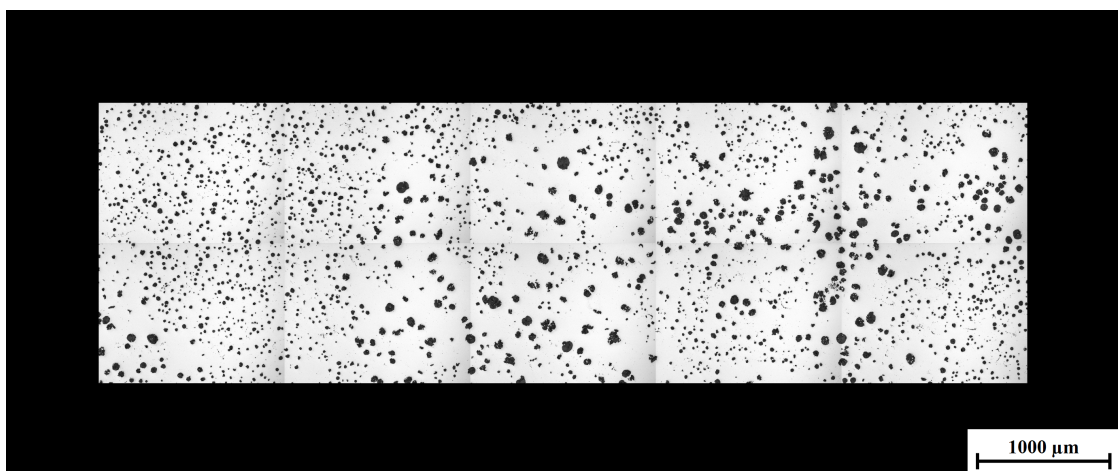


Abbildung C.14.: Übersichtsaufnahme der PbSr6-Y4-Probe

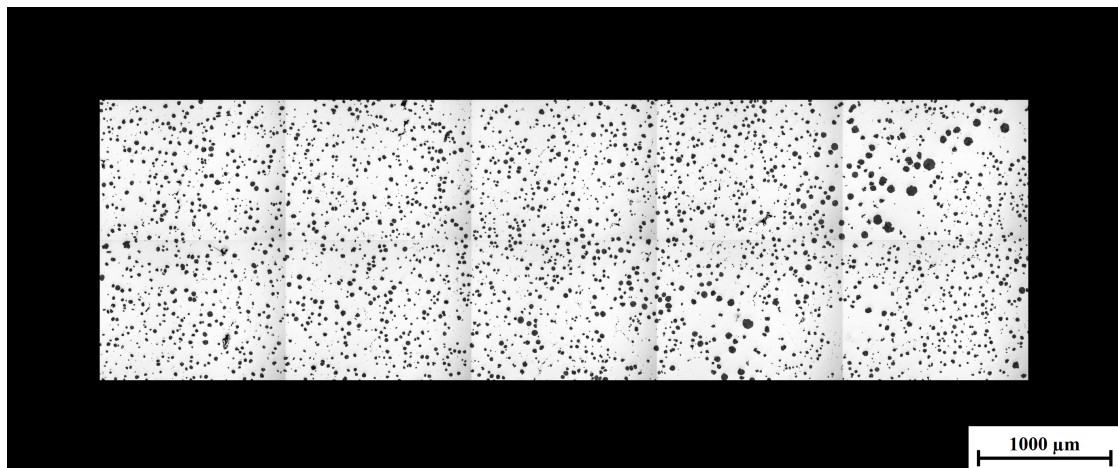


Abbildung C.15.: Übersichtsaufnahme der PbCa7-Y4-Probe

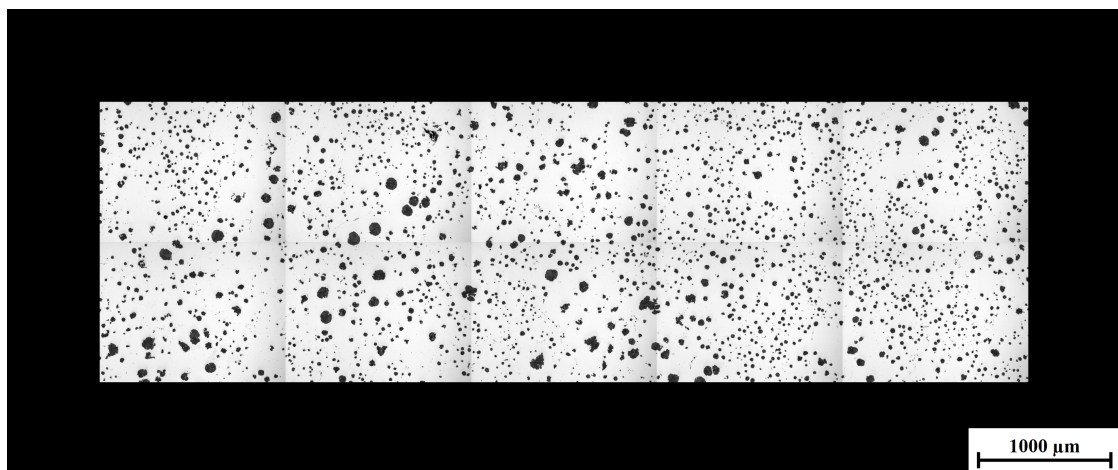


Abbildung C.16.: Übersichtsaufnahme der PbZr8-Y4-Probe

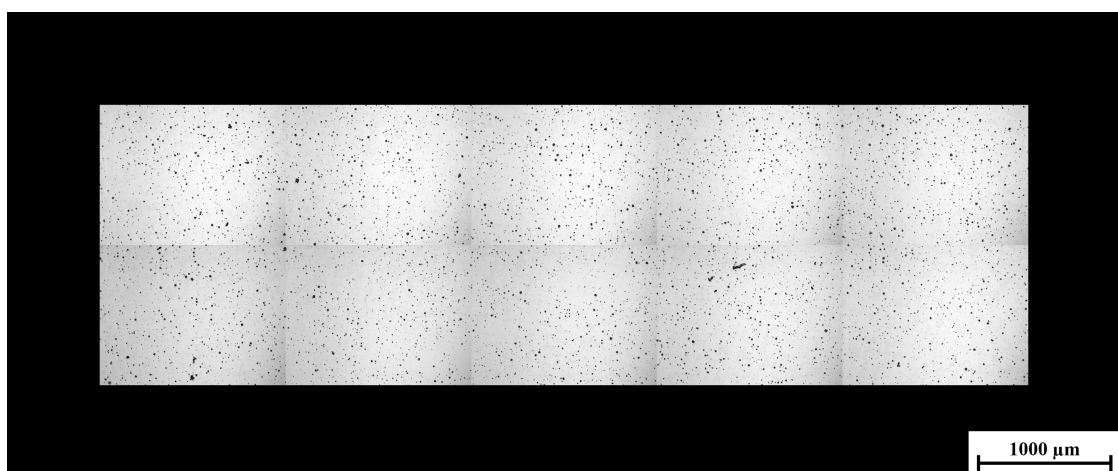


Abbildung C.17.: Übersichtsaufnahme der Pb1-Abschreckprobe

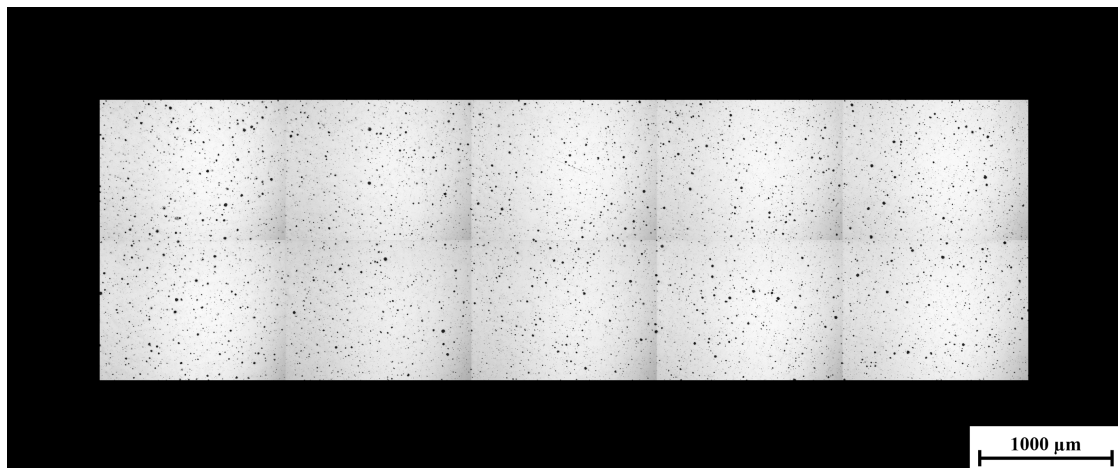


Abbildung C.18.: Übersichtsaufnahme der PbCe₂-Abschreckprobe

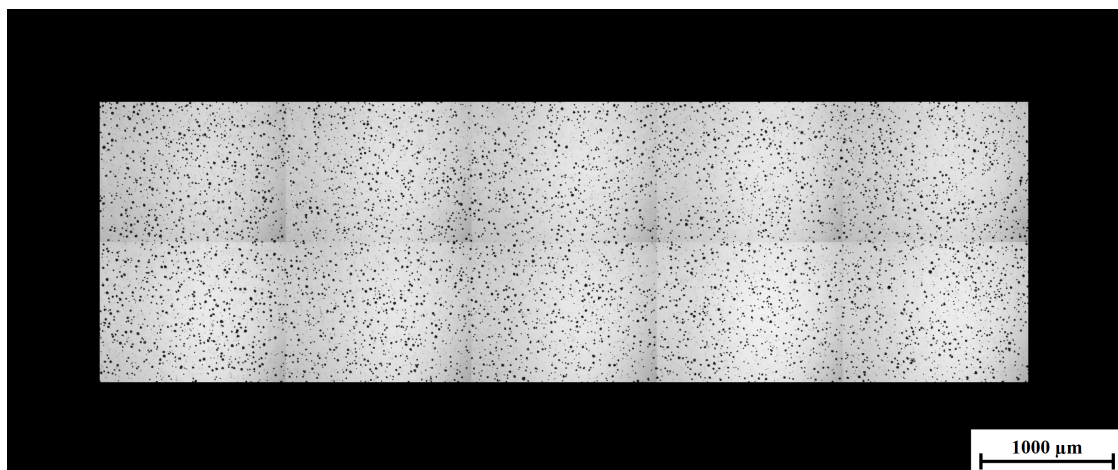


Abbildung C.19.: Übersichtsaufnahme der PbSr₃-Abschreckprobe

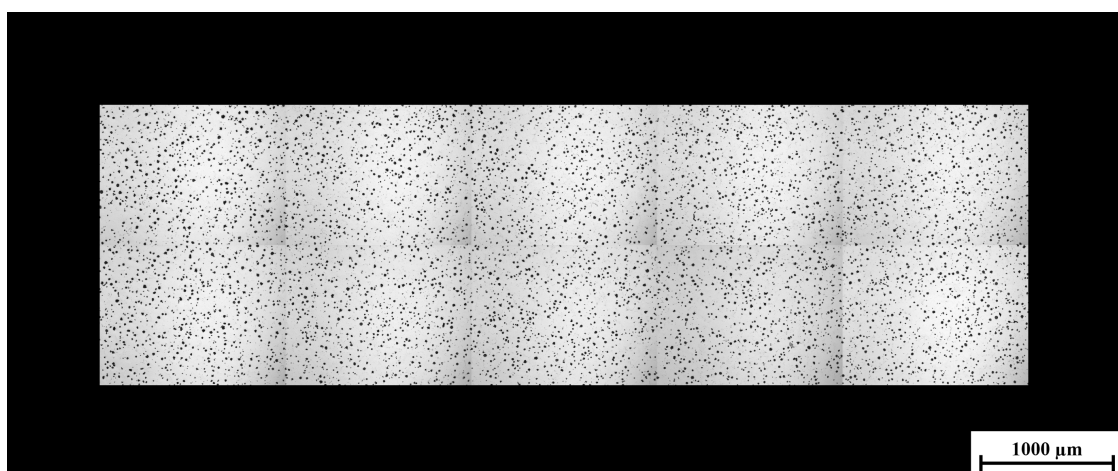


Abbildung C.20.: Übersichtsaufnahme der PbBa₄-Abschreckprobe

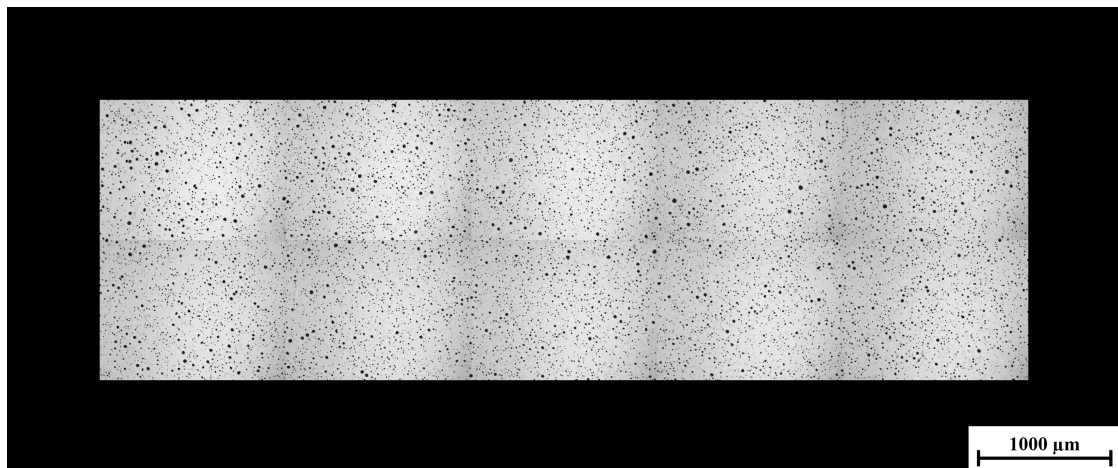


Abbildung C.21.: Übersichtsaufnahme der PbCe5-Abschreckprobe

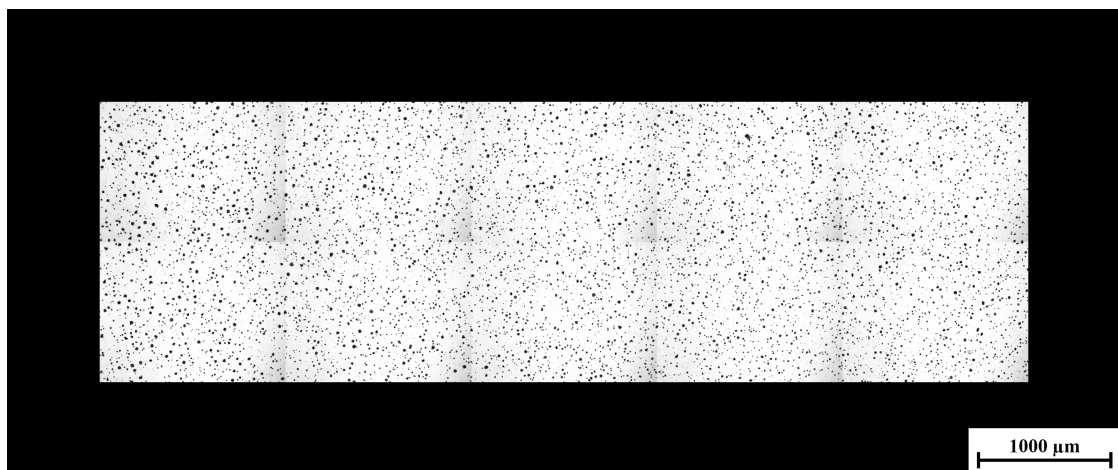


Abbildung C.22.: Übersichtsaufnahme der PbSr6-Abschreckprobe

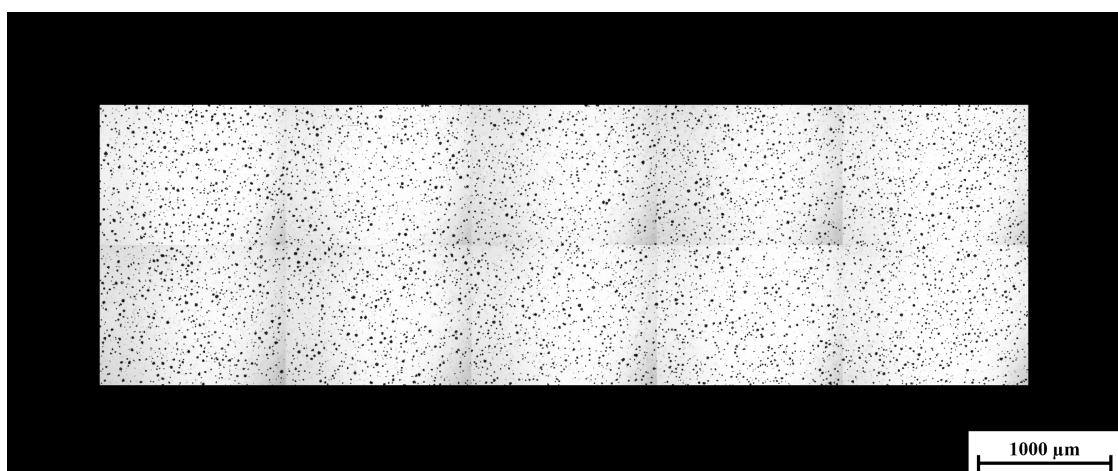


Abbildung C.23.: Übersichtsaufnahme der PbCa7-Abschreckprobe

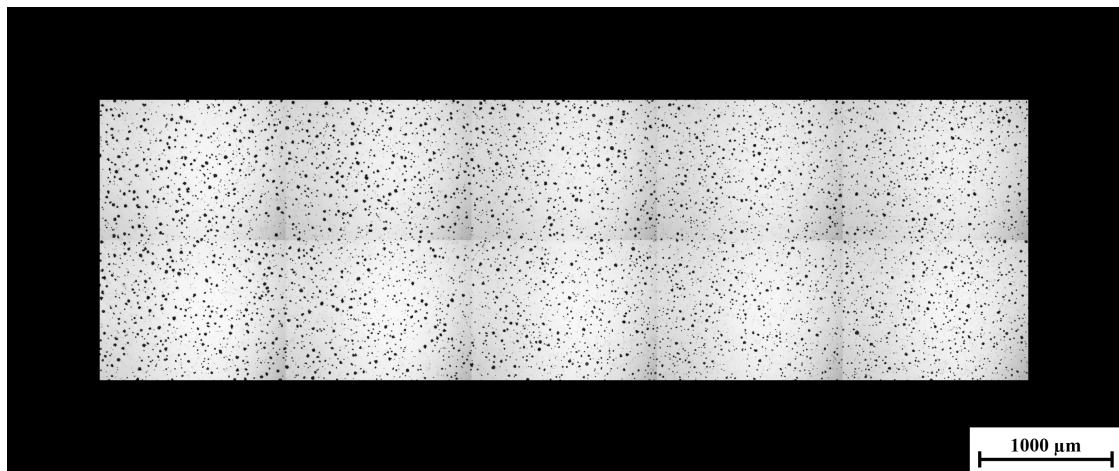


Abbildung C.24.: Übersichtsaufnahme der PbZr8-Abschreckprobe

D. Ergebnisse der EDX-Untersuchungen

Tabelle D.1.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Probe Pb1Y4

Element	Messstelle						
	1	2	3	4	5	6	7
Fe	20,76	28,6	77,29	18,24	6,73	44,13	95,18
Ti	9,8	17,18		17,43	67,47	1,74	
Pb	41,66	5,05	15,39	19,05	1,07	45,75	
Mg	19,26	24,69	4,28	23,05	8,05	2,33	
Si	3,46	20,25	3,04	0,5	0,39	1,34	4,63
Al		2,76					
Sn				4,77	0,01	0,09	
Cr				0,64	2,4	0,22	0,16
Nb				2	8,77	0,2	0,02
O	5,07	1,47		14,33	5,12	4,19	
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle D.2.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Probe Pb-Ce5Y4

Element	Messstelle							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	33,79	34,39	7,1	35,89	3,86	12,34	73,29	19,88
Ti			65,51	0,03	17,16	0,75	15,59	3,66
Mg	10,16	10,35		41,78	3,23	8,1	1,28	15,49
Si	1,2	1,22	0,31	0,38	0,16	0,34	2,45	1,43
Sn	0,03	0,03		0,58	0,03	0,14	0,05	1,54
Cr	0,32	0,43	0,28	0,07	0,12	0,26	0,19	0,03
Nb	0,86	0,88	0,89		4,52	0,12	0,7	
Pb			0,34	0,97	1,45	0,25	0,07	54,06
Ce	36,84	36,78			21,65	45,12		0,67
P	15,6	15,92	0,61		4	13,03	0,43	
V	1,21		24,3	0,08	3,05	1,41	4,89	0,38
S			0,66		5,88		0,14	
La					34,18	18,1	0,87	1,34
Ca					0,7	0,03	0,05	
O				20,22				1,52
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle D.3.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Probe PbSr6Y4

Element	Messstelle							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	63,58	73,01	12,37	17,87	3,08	28,29	39,74	42,93
Ti	9,94		57,03	21,02	72,49	7,52	42,13	20,68
Pb	14,49	14,77		10,7	0,69	29,99	1,21	0,99
Mg	8,3	9,51		19,25	0,25	13,43	0,88	14,17
Si	1,72	2,41	0,18	0,45	0,2	0,57	0,92	0,95
Sn	0,97	0,2	0,01	0,65		1,96		0,07
Cr	0,57	0,11	1,67	0,19	0,48	0,13	0,2	0,09
Nb	0,43		0,53	1,98	7,47	1,17	5,65	3,19
V			26,83	4,12	14,88	0,9	6,29	2,36
Mo			1,37					
Sr				1,02	0,47	1,19	2,98	
S								9,91
Ca								0,84
O				22,74		14,86		3,82
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle D.4.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Abschreckprobe von Pb1

Element	Messstelle	
	1	2
Fe	92,86	63,82
Ti		0,04
Pb	3,52	0,57
Mg	0,06	17,48
Si	3,56	1,18
O		16,91
TOTAL	100	100

Tabelle D.5.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Abschreckprobe von PbCe5

Element	Messstelle		
	1	2	3
Fe	73,28	76,58	88,77
Ti	0,73		
Mg	3,51	15,8	1,54
Si	2,86	0,92	4,3
La	8,66	0,01	0,55
Ce	4,53	0,54	0,3
Ca	0,53	0,17	0,11
P	2,32	0,3	
S	2,62		3,57
Pb	0,95	1,11	0,86
O		4,58	
TOTAL	100	100	100

Tabelle D.6.: Zusammensetzung nach EDX an den Messpunkten der Abschreckprobe von PbSr6

Element	Messstelle				
	1	2	3	4	5
Fe	84,26	55,04	61,16	68,7	69,59
Ti	0,02	8,53	7,84	3,48	8,29
Pb	6,98	13,09	3,82	11,19	1,91
Mg	5,18	10,92	12,78	7,53	9,18
Si	3,56	6,95	10,94	4,45	10,23
Al		0,58	1,63		0,58
Bi		4,89	1,62	4,64	0,22
O			0,2		
TOTAL	100	100	100	100	100